



**UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID**

## **TESIS DOCTORAL**

### **“PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS DE MATERIALES NANOCOMPUESTOS BASADOS EN SISTEMAS EPOXI-CAOLÍN”**

Autora: Paola Danitza Castrillo Sánchez

Directores: Dr. Francisco Javier González-Benito

Dra. Dania Olmos Díaz

Instituto Tecnológico de Química y Materiales  
“Álvaro Alonso Barba”

Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química

Leganés, marzo de 2010

TESIS DOCTORAL

**“PREPARACIÓN, CARACTERIZACIÓN Y ANÁLISIS  
DE MATERIALES NANOCOMPUESTOS BASADOS EN  
SISTEMAS EPOXI-CAOLÍN”**

Autora: Paola Danitza Castrillo Sánchez

Directores: Dr. Francisco Javier González-Benito

Dra. Dania Olmos Díaz

Firma del Tribunal Calificador:

Firmas

Presidente:

Vocal 1:

Vocal 2:

Vocal 3:

Secretario/a:

Calificación:

Leganés, a                      de                      de

Deseo agradecer al Ministerio de Ciencia e Innovación por haberme concedido la beca FPI que ha permitido la realización de esta Tesis Doctoral.

Quiero expresar mi agradecimiento más sincero y profundo al Dr. Javier González Benito y a la Dra. Dania Olmos Díaz. Dania y Javier: No pude haber sido más afortunada que al haberlos tenido a ambos como directores de tesis. Puedo hablar de su compromiso y entrega en el trabajo, su profesionalidad, sus valores personales, o el hecho de haberse preocupado siempre, desde el inicio de este trabajo, por mi bienestar. Gracias no, Muchísimas Gracias a los dos por ser como son y haber sido un ejemplo para mí durante estos años.

De igual forma quiero agradecer al Departamento de Ciencia e Ingeniería de Materiales e Ingeniería Química de la Universidad Carlos III De Madrid y al Instituto Tecnológico de Química y Materiales Álvaro Alonso Barba por haberme facilitado sus instalaciones y equipos para la realización de este trabajo de investigación. Además, agradecer al grupo de Polímeros de la Universidad Carlos III por haberme facilitado los materiales necesarios para la realización de esta tesis, en particular al Dr. Juan Baselga y al Dr. Antonio Aznar.

A los Doctores John Torkelson, Iñaki Mondragón y Hung-Jue Sue por haberme acogido en sus grupos de investigación, haberse preocupado porque mi estancia en ellos fuera lo más cómoda posible y por los trabajos de investigación derivados de aquellas estancias, que han constituido aportes muy valiosos para este trabajo de investigación.

A todas las personas de la Universidad Carlos III De Madrid que han contribuido de alguna forma a la realización de este trabajo.

A mis compañeros de lucha, gracias sobre todo por las risas y lágrimas compartidas. El mundo está lleno de oportunidades y es muy grande, inmenso.....Necesita personas como ustedes.

Un agradecimiento muy especial a mis padres y a Germán (mi complemento perfecto), por su **Amor y apoyo incondicionales**.

A mis grandes amores: mi esposo Germán, mis padres Fanny y Amilcar  
y mi país Bolivia





Resumen



## RESUMEN

En este trabajo se han sintetizado y caracterizado materiales compuestos de matriz polimérica termoestable tipo epoxi rellena con nanoláminas de caolín. Para ello se ha preparado un derivado de caolín organofílico, modificado con una amina alifática, la etilendiamina (EDA), que ha servido como precursor para la incorporación del caolín en la matriz epoxi. Este tratamiento se llevó a cabo con dos objetivos principales: (a) compatibilizar la superficie de las láminas de caolín con la matriz epoxi y (b) aumentar el espaciado interlaminar del caolín de partida a fin de facilitar la intercalación de la matriz polimérica y promover la deslaminación del caolín para facilitar finalmente su dispersión en el material nanocompuesto. El derivado de caolín modificado con la amina se ha denominado C-EDA. Para su obtención ha sido necesario intercalar previamente de forma consecutiva, dimetilsulfóxido (DMSO) y metanol (MeOH) entre las láminas de caolín. Los resultados de la caracterización mediante FTIR, DRX y EFEE indican que en el derivado C-EDA quedan restos de estas moléculas y confirman la intercalación, al menos parcial, de las moléculas de EDA entre las láminas de caolín.

Se ha estudiado el efecto que ejerce la presencia de distintos tipos de caolín en el proceso de curado de la matriz epoxi, discutiendo la influencia de los distintos pre-tratamientos del caolín. El seguimiento de la reacción de curado se llevó a cabo por medio de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-NIR) y espectroscopía de fluorescencia de estado estacionario (EFEE), permitiendo obtener información complementaria de los sistemas bajo estudio. Los experimentos de FT-NIR revelaron que la presencia de relleno: (a) no permite una reacción completa de curado siendo este efecto mayor cuando se utiliza caolín sin modificar (este resultado se ha relacionado con las características superficiales del refuerzo) y (b) no afecta significativamente al mecanismo de reacción. Los resultados de EFEE indicaron que la reacción en la interfase avanza mediante un mecanismo distinto que la reacción en la matriz, por medio del cual la reacción se ve favorecida. Este resultado se podría explicar considerando la mayor cantidad de grupos hidroxilo en la interfase, capaces de catalizar la reacción de curado.

El estudio morfológico y estructural de los materiales compuestos, llevado a cabo mediante DRX, SEM y TEM muestran que el material compuesto de matriz epoxi relleno con 2% en peso de caolín presenta una morfología múltiple, que va desde

agregados micrométricos hasta láminas individuales de caolín. Las micrografías de SEM sugieren que el tratamiento aplicado al caolín para obtener el derivado C-EDA mejora la dispersión del caolín en la matriz polimérica y que disminuye el número de agregados al disminuir el porcentaje de caolín añadido a la matriz.

Se ha estudiado el comportamiento termo-mecano-dinámico y dieléctrico de los materiales compuestos epoxi-caolín, evaluando la influencia de la presencia y porcentaje del relleno en los resultados obtenidos. Los resultados de los ensayos de DMTA revelaron una posible plastificación del material, que se ha atribuido a un cambio en la estequiometría de la mezcla reactiva DGEBA-amina ocasionado por la adición del derivado C-EDA. Por otro lado, no se observaron diferencias significativas entre las Tgs de los materiales compuestos hasta con un 2% en peso de caolín. Los resultados de la caracterización dieléctrica revelaron que la presencia del caolín, en los porcentajes empleados en este trabajo parece afectar muy ligeramente a la movilidad de los dipolos y a los entornos  $\pi$ ipolares asociados a la relajación principal  $\alpha$  de la matriz polimérica y que no afecta de forma apreciable a la movilidad de los dipolos asociados a la relajación secundaria  $\beta$  de la resina epoxi. Además, se observó que las propiedades dieléctricas de estos materiales se hacen patentes a bajas frecuencias y altas temperaturas.

También se han estudiado las propiedades mecánicas de estos materiales y se ha llevado a cabo un análisis fractográfico, analizándose el efecto de la presencia y porcentaje de caolín añadido. Los resultados indican que la adición del caolín modificado no afecta de forma significativa a la tenacidad a fractura,  $K_{IC}$  de la matriz epoxídica. Sin embargo, los valores tienden a aumentar con el porcentaje de caolín añadido a la matriz, observándose la misma tendencia en el parámetro,  $G_{IC}$ . Estos resultados sugieren que la presencia del caolín incrementa la resistencia del material a la fractura, efecto que parece aumentar con el contenido de caolín en la matriz. Por otro lado, la dureza universal,  $HU$  no varía de forma significativa aunque tiende a disminuir al aumentar el porcentaje de caolín en el material. El módulo de indentación,  $Y_{HU}$ , en principio tampoco se ve afectado por la presencia de caolín en los porcentajes estudiados. Este resultado podría deberse al balance existente entre el efecto que produce, por un lado, la adición de partículas de mayor módulo que la matriz, lo que conduciría a un aumento del módulo del material y por otro lado, la presencia de los agregados de caolín, que

podrían actuar como centros concentradores de tensiones, en detrimento del módulo del material. También es probable que al llevar a cabo los ensayos de microdureza el indentador no haya encontrado en la superficie de los materiales las partículas de caolín, y por tanto su efecto reforzante no se haya reflejado en estos ensayos. El análisis fractográfico muestra que en los materiales compuestos, la presencia del caolín parece actuar dificultando la propagación de grietas. Los resultados indican que en los materiales compuestos el caolín absorbe parte de la energía de fractura en el material a través de la actuación de algunos mecanismos de aumento de la tenacidad. El mecanismo que parece dominar la fractura es el denominado “crack pinning”, cuya presencia está de acuerdo con los resultados obtenidos en los ensayos de tenacidad a fractura.



## ABSTRACT

In the present work composite materials based on a thermosetting epoxy matrix filled with kaolin nanoplatelets were prepared and characterized. For that purpose an amino-modified kaolin has been prepared, in order to compatibilize the surface of the kaolin platelets with the epoxy matrix and to increase the interlayer space of the kaolin, promoting therefore the intercalation of the polymeric matrix and the exfoliation of the clay. The modified kaolin is based on the intercalation of ethylenediamine in between the nanoplatelets that constitute the layered silicate. The intercalation process was based on three consecutive steps of intercalation with three different molecules: i) dimethylsulfoxide (C-DMSO); ii) methanol (C-MeOH) and iii) ethylenediamine (C-EDA). The results obtained from the amino-modified kaolin (C-EDA) characterization by means of X-ray diffraction (XRD), Fourier transformed infrared spectroscopy in the middle range (FTIR) and steady state fluorescence spectroscopy. In-depth analyses of the three kaolin derivatives revealed the presence of DMSO molecules in this derivative and the intercalation of EDA molecules in between the kaolin nanolayers.

The effect exerted by the presence of different types of kaolin on the epoxy curing process in the kaolin – epoxy based nanocomposites was evaluated, discussing the influence of different kaolin pre-treatments. The crosslinking reaction of the epoxy polymer matrix was monitored by using two experimental techniques: Fourier transformed infrared spectroscopy (FTIR) in the near range and steady state fluorescence spectroscopy, allowing us to obtain complementary information of the systems under study. The FTIR experiments revealed that the presence of the reinforcement does not allow a full curing of the system. In fact, this effect seems to be strongest when pristine kaolin is used. This result was interpreted in terms of the surface characteristics of the reinforcements. A kinetic analysis revealed that the presence of the reinforcement does not significantly affect the overall rate at which the curing takes place. On the other hand, the use of a fluorophore molecule allowed us to monitor the cure reaction either at the polymer bulk or at the interface of the composite materials. These results indicated that the reaction carried out at the interface proceeds by means of a different mechanism for which the reaction is favored. A possible explanation of



this result may be a higher amount of hydroxyl groups capable of catalyzing the curing reaction.

The morphology and structure of the composite materials were studied by means of scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM) and DRX. These results indicated that the pre-treatment done to kaolin particles to obtain the C-EDA derivative promotes a better dispersion of the filler in the epoxy matrix. On the other hand, these results revealed that the epoxy resin filled with 2% by weight of C-EDA presents a multiple morphology which includes individual kaolin platelets, crystallites and micrometric aggregates distributed throughout the polymer matrix.

The thermo-mechanical-dynamic and thermo-dielectric behavior of the composites was studied by means of dynamic-mechanical-thermal analysis (DMTA) and dielectric relaxation spectroscopy (DRS), evaluating the effect of the filler. The DMTA results revealed a possible plasticizer effect attributed to an off-stoichiometric mixture epoxy-amine due to the C-EDA addition in the polymeric matrix. On the other hand, no significant differences between the glass transition temperatures ( $T_g$ ) of the materials filled with C-EDA were observed (at least, up to 2% by weight of filler). The DRS results indicated that the presence of kaolin in the same amounts does not significantly affect the mobility of the dipoles associated to the  $\beta$  secondary relaxation of the epoxy matrix and it seems to affect very slightly the mobility of the dipoles associated to the  $\alpha$  relaxation of the matrix. Besides, it was observed that the dielectric properties of these materials were revealed at high temperatures and low frequencies.

The mechanical properties of the composite materials were also analyzed and a fractographic analysis was done, evaluating the influence of the filler. These results indicated that the addition of C-EDA does not significantly affect the fracture toughness in terms of the  $K_{IC}$  parameter. However, an increasing trend of the fracture toughness with increasing amounts of filler was observed. The values of the  $G_{IC}$  parameter showed a similar tendency. These results suggest that the presence of C-EDA in the thermosetting matrix increases the fracture toughness of the material. This effect seems to be more marked as the amount of kaolin increases. As regarding the indentation modulus,  $Y_{HU}$ , it was not affected by the addition of C-EDA, at least in the percentages used in this work (from 0 to 2% by weight). A possible explanation of this result may be

the balance between two effects, on the one hand the presence of kaolin should increase the modulus of the material since it has a higher modulus than the epoxy matrix, but on the other, the kaolin micrometric domains could be acting as stress concentration sites in the material, decreasing the value of  $Y_{HU}$ . Also it is probably that during the microhardness experiments the indentator did not find the kaolin particles on the surface of the samples, so their reinforcement effect in the matrix was not reflected in the global results. Finally, the fractographic analysis indicated that the presence of kaolin makes more difficult crack propagation in the epoxy matrix. The results point out that kaolin domains absorb part of the fracture energy due the presence of some toughening mechanisms. Among them, the one that seems to be predominant is the crack pinning mechanism which is in good agreement with the results obtained in fracture toughness tests.



**Índice**



# ÍNDICE

## Página

### CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1.- INTRODUCCIÓN.....	I-1
1.2.- OBJETIVOS.....	I-10
REFERENCIAS.....	I-12

### CAPÍTULO 2: FUNDAMENTOS

2.1.- LOS SILICATOS LAMINARES.....	II-1
2.1.1.- Caolinita.....	II-4
2.1.2.- Reacciones de desplazamiento con moléculas huésped.....	II-6
2.2.- POLÍMEROS TERMOESTABLES TIPO EPOXI.....	II-7
2.2.1.- Curado de las resinas epoxi.....	II-10
2.3.- TIPOS DE MATERIALES NANO-COMPUESTOS BASADOS EN EL SISTEMA POLÍMERO-SILICATO LAMINAR .....	II-13
2.4.- FACTORES QUE AFECTAN A LA MORFOLOGÍA DE LOS NANOCOMPUESTOS EPOXI-SILICATO LAMINAR.....	II-15
2.5.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MATERIALES COMPUESTOS LAMINARES.....	II-18
2.6.- FOTOFÍSICA.....	II-19
2.6.1.- Fundamentos de la fluorescencia.....	II-19
2.6.2.- Espectros de fluorescencia.....	II-21
2.6.3.- Influencia del medio en la respuesta fluorescente. Relajación del disolvente.....	II-22
2.6.4.- Sondas y marcadores fluorescentes.....	II-23
2.6.5.- Parámetros fotofísicos.....	II-25
2.6.6.- Isotiocianato de fluoresceína (FITC).....	II-26
2.6.7.- Seguimiento de reacciones de polimerización mediante fluorescencia. Estudios en la matriz y en las interfases.....	II-29
2.7.- COMPORTAMIENTO TÉRMICO DINÁMICO-MECÁNICO DE LOS POLÍMEROS.....	II-30
2.8.- COMPORTAMIENTO DIELECTRICO DE LOS POLÍMEROS.....	II-34
2.9. FRACTURA EN SISTEMAS POLIMÉRICOS REFORZADOS .....	II-38

2.9.1. Tenacidad a fractura: parámetros $K_{IC}$ y $G_{IC}$ .....	II-38
2.9.2. Flexión en cuatro puntos en probetas con doble grieta.....	II-40
REFERENCIAS.....	II-43

### **CAPÍTULO 3: PARTE EXPERIMENTAL**

3.1.- TÉCNICAS Y MÉTODOS.....	III-1
3.1.1.- Difracción de rayos X, DRX .....	III-1
3.1.2.- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, FTIR.....	III-1
3.1.3.- Espectroscopia de fluorescencia en estado estacionario, EFEE.....	III-2
3.1.4.- Microscopía.....	III-2
3.1.4.1.- Microscopía electrónica de barrido, SEM.....	III-2
3.1.4.2.- Microscopía electrónica de transmisión, TEM.....	III-3
3.1.4.3.- Microscopía óptica, MO.....	III-4
3.1.5. Técnicas termoanalíticas .....	III-4
3.1.5.1.- Calorimetría diferencial de barrido, DSC.....	III-4
3.1.5.2.- Análisis termo-mecano-dinámico, DMTA.....	III-5
3.1.6.- Espectroscopia de relajación dieléctrica, DRS.....	III-5
3.1.7.- Métodos utilizados para el estudio de fractura en polímeros	
Reforzados.....	III-6
3.1.7.1.- Flexión en tres puntos. Determinación de la	
tenacidad a fractura.....	III-6
3.1.7.2.- Flexión en cuatro puntos en probetas con doble grieta.....	III-6
3.1.8.- Microdureza.....	III-7
3.2.- MATERIALES.....	III-8
3.2.1.- Caolín.....	III-8
3.2.2.- Disolventes.....	III-12
3.2.2.1.- Dimetilsulfóxido (DMSO).....	III-13
3.2.2.2.- Metanol (MeOH).....	III-14
3.2.2.3.- Etilendiamina (EDA).....	III-15
3.2.3.- Sistema polimérico.....	III-16
3.2.3.1.- Diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA).....	III-16
3.2.3.2.- 1,4 Diaminobutano (DAB).....	III-18
3.2.4.- Isotiocianato de fluoresceína (FITC).....	III-19
3.2.5.- 3-Aminopropildimetiletoxisilano (APMES).....	III-21

REFERENCIAS.....	III-24
------------------	--------

## **CAPÍTULO 4: PROCESO DE INTERCALACIÓN DE DIMETILSUFÓXIDO EN CAOLÍN Y ESTUDIO CINÉTICO DE ESTE PROCESO**

4.1.- Parte experimental.....	IV-2
4.1.1.- Preparación de los derivados caolín-dimetilsulfóxido (C-DMSO).....	IV-2
4.1.2.- Equipos y parámetros experimentales.....	IV-3
4.1.2.1.- Caracterización mediante difracción de rayos X, DRX...	IV-3
4.1.2.2.- Caracterización mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, FTIR.....	IV-4
4.1.2.3.- Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido, SEM.....	IV-4
4.2.- Resultados y discusión.....	IV-5
4.2.1.- Caracterización del derivado C-DMSO.....	IV-5
4.2.2.- Estudio de la cinética de intercalación del DMSO entre las láminas de caolín.....	IV-15
4.3.- Conclusiones.....	IV-20
REFERENCIAS.....	IV-21

## **CAPÍTULO 5: INTERCALACIÓN DE MOLÉCULAS HUESPED EN LOS DERIVADOS DE CAOLÍN-DIMETILSULFÓXIDO (C-DMSO)**

5.1.- Parte Experimental.....	V-2
5.1.1.- Preparación de muestras.....	V-2
5.1.1.1.- Preparación del derivado caolín-dimetilsulfóxido (C-DMSO).....	V-3
5.1.1.2.- Preparación del derivado caolín-metanol (C-MeOH).....	V-3
5.1.1.3 - Preparación del derivado caolín-etilendiamina (C-EDA)..	V-3
5.1.2. Caracterización.....	V-3
5.2.- Resultados y Discusión.....	V-4
5.2.1.- Caracterización del derivado C-DMSO.....	V-4
5.2.2.- Caracterización del derivado C-MeOH.....	V-4
5.2.3.- Caracterización del derivado C-EDA.....	V-14
5.3.- Conclusiones.....	V-23



REFERENCIAS.....	V-25
------------------	------

## **CAPÍTULO 6: ESTUDIO FOTOFÍSICO DEL ISOTIOCIANATO DE FLUORESCÉINA (FITC) EMPLEADO COMO MARCADOR DEL CAOLÍN EN SUS DISTINTAS ETAPAS DE INTERCALACIÓN**

6.1.- Parte Experimental.....	VI-2
6.1.1.- Preparación de muestras.....	VI-2
6.1.2.- Equipo y parámetros experimentales.....	VI-4
6.2.- Resultados y discusión.....	VI-5
6.2.1.- Estudio del comportamiento fotofísico del isotiocianato de fluoresceína en DMSO (disolución FITC).....	VI-5
6.2.2.- Estudio del comportamiento fotofísico del derivado FITC-APMES en DMSO (disolución FITC-APMES).....	VI-7
6.2.3.- Estudio del comportamiento fotofísico del derivado C-DMSO marcado con isotiocianato de fluoresceína (Muestra C-DMSOM)..	VI-14
6.2.4.- Estudio del comportamiento fotofísico del derivado C-MeOH marcado con isotiocianato de fluoresceína (Muestra C-MeOHM)..	VI-16
6.2.5.- Estudio del comportamiento fotofísico del derivado C-EDA marcado con isotiocianato de fluoresceína (Muestra C-EDAM)....	VI-18
6.2.6.- Análisis e interpretación de los espectros de emisión de fluorescencia del FITC y de sus derivados.....	VI-23
6.3.- Conclusiones.....	VI-28
REFERENCIAS.....	VI-32

## **CAPÍTULO 7: ESTUDIO COMPLEMENTARIO DEL PROCESO DE CURADO DE LOS MATERIALES COMPUESTOS EPOXI-CAOLÍN MEDIANTE FTIR Y FLUORESCENCIA**

7.1.- Parte experimental.....	VII-2
7.1.1.- Preparación de muestras.....	VII-2
7.1.2.- Equipo y parámetros experimentales.....	VII-6
7.1.2.1.- Caracterización mediante FTIR.....	VII-6
7.1.2.2.- Caracterización mediante fluorescencia en estado estacionario.....	VII-7

7.2.- Resultados y discusión.....	VII-8
7.2.1.- Seguimiento de los curados mediante FTIR.....	VII-8
7.2.2.- Seguimiento de los curados mediante fluorescencia.....	VII-15
7.2.3.- Comparación entre el curado del sistema compuesto en la matriz epoxi y en la interfase caolín/epoxi.....	VII-23
7.3.- Conclusiones.....	VII-24
REFERENCIAS.....	VII-26

## **CAPÍTULO 8: CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS MATERIALES COMPUESTOS EPOXI-CAOLÍN**

8.1.- Parte experimental.....	VIII-2
8.1.1. Preparación de muestras.....	VIII-2
8.1.2.- Equipos y parámetros experimentales.....	VIII-2
8.2.- Resultados y discusión.....	VIII-3
8.3.- Conclusiones.....	VIII-25
REFERENCIAS.....	VIII-26

## **CAPÍTULO 9: CARACTERIZACIÓN TERMO-MECANO-DINÁMICA Y TERMO-DIELÉCTRICA DE LOS MATERIALES COMPUESTOS**

9.1.- Parte experimental.....	IX-2
9.1.1.- Preparación de muestras.....	IX-2
9.1.1.1.- Pre-tratamiento del caolín de partida.....	IX-2
9.1.1.2.- Preparación de los materiales compuestos.....	IX-2
9.1.2.- Equipos y parámetros experimentales.....	IX-2
9.1.2.1.- Análisis termo-mecano-dinámico (DMTA).....	IX-2
9.1.2.2.- Espectroscopía de relajación dieléctrica (DRS).....	IX-4
9.1.2.3.- Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	IX-5
9.2.- Resultados y discusión.....	IX-6
9.2.1.- Caracterización del comportamiento termo-mecano-dinámico de los materiales compuestos mediante DMTA y determinación de la Tg mediante DSC.....	IX-6
9.2.2.- Caracterización del comportamiento dieléctrico de los materiales compuestos mediante DRS.....	IX-16
9.3.- Conclusiones.....	IX-39



## Capítulo I. Introducción y Objetivos



## CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

### 1.1.- INTRODUCCIÓN

Un material compuesto es un sistema formado por al menos dos materiales distintos que se mezclan para formar un nuevo material en el cual, generalmente, el tamaño de los dominios asociados a cada una de las fases se encuentra en un intervalo amplio que va desde los micrómetros hasta los centímetros [1]. Sus propiedades dependen no sólo de las de sus constituyentes sino también de la morfología (forma y distribución de sus fases) y de las propiedades interfaciales del nuevo material, observándose en general un efecto sinérgico en todas o alguna de ellas. En general, un material compuesto está constituido por un material que actúa como matriz y un material de relleno que suele actuar como refuerzo.

Dentro de la familia de los materiales compuestos en los últimos años se está estudiando mucho los denominados materiales nanocompuestos pues se están consiguiendo mejorar propiedades así como conseguir otras nuevas. En los materiales nanocompuestos al menos una de los constituyentes dispersos en la matriz posee tamaño nanoscópico ( $< 100$  nm) en alguna de sus dimensiones [1,2]. Las ventajas de estos materiales sobre los materiales compuestos convencionales radica en que se puede lograr una mejora considerable de ciertas propiedades con una fracción en volumen de relleno muy baja (1-5 % v/v) comparada con las fracciones en volumen que se necesitarían en un material compuesto convencional para lograr el mismo resultado (20-40% v/v) [3]. Entre estas propiedades se puede mencionar la resistencia mecánica, estabilidad térmica, conductividad eléctrica y propiedades barrera frente a gases sin observarse reducciones significativas en la dureza y transparencia de estos materiales [2]. En general, estas mejoras se consiguen cuando existe una dispersión uniforme de las nanopartículas y se asocian a su gran relación superficie/volumen, lo que permite generar una fracción importante de interfase. Además, gracias a la baja cantidad de relleno o carga inorgánica es posible que estos materiales puedan ser procesados con las mismas técnicas utilizadas para procesar la matriz polimérica disminuyendo el coste del material final.

Este trabajo de investigación se centra en el estudio de materiales nanocompuestos de matriz polimérica formados a partir de la dispersión de nanoláminas de silicatos

laminares. En estos materiales, dada la estructura laminar del refuerzo, sólo una de sus dimensiones, el espesor, se encuentra en el rango nanométrico (entre 1 y 3 nm), siendo las otras dos dimensiones dos a tres órdenes de magnitud superiores [4]. En general se entiende que se consigue el material nanocompuesto como tal cuando se logra incorporar las moléculas de polímero entre las láminas del silicato separándolas completamente entre sí.

Estos materiales han sido ampliamente estudiados durante las últimas dos décadas debido a las extraordinarias propiedades conseguidas (alta tenacidad, rigidez, estabilidad térmica y dimensional, efecto barrera frente a la difusión de gases, etc.), lo que les permite un amplio abanico de aplicaciones. En consecuencia, este tipo de nanocompuestos ha sido empleado en muchas aplicaciones como componentes de automóviles, materiales de empaquetado, retardantes de llama, filmes protectores, conectores eléctricos y materiales de construcción.

Además, cabe destacar que las arcillas constituyen una materia prima abundante, siendo su coste bajo comparado con las fibras tradicionales y que no presentan los riesgos para la salud asociados a otros tipos de materiales.

La investigación sobre este tipo de materiales tuvo sus orígenes en el trabajo realizado por el grupo de investigadores de Toyota [1] y desde entonces se han llevado a cabo múltiples investigaciones empleando matrices termoplásticas [5-10] y termoestables [11-13] rellenas con minerales arcillosos del grupo de las esmectitas [8,12,14-16], tales como la montmorillonita. Otros silicatos laminares tales como la vermiculita [17] o la caolinita [2,18,19] también han recibido cierta atención aunque de forma menos extensa. En todos los casos, la mejora de propiedades parece depender en gran medida del grado de exfoliación de las nanoláminas de refuerzo [1,20], y por ello uno de los retos más importantes en este campo es alcanzar la completa y uniforme dispersión de las nano-láminas procedentes de la exfoliación de los silicatos laminares. Este objetivo, se puede alcanzar centrando la atención en dos aspectos: (a) el proceso de mezcla y (b) el pre-tratamiento del relleno para facilitar la intercalación de las moléculas de polímero y mejorar la adhesión entre el componente inorgánico (relleno) y el orgánico (matriz polimérica), creando una interfase adecuada.

Entre todas las matrices poliméricas empleadas para obtener materiales nanocompuestos, los polímeros termoestables en base epoxi son de los que más interés captaron debido a sus buenas propiedades tanto eléctricas, mecánicas como de resistencia a la degradación. No obstante, siempre es necesario mejorar alguna propiedad o buscar alguna nueva de interés para una aplicación determinada. En el caso de los polímeros termoestables en base epoxi con la adición de nanoláminas se ha buscado mejorar propiedades tales como su tenacidad a fractura y resistencia a la propagación de grieta, dado que estos materiales se caracterizan por su elevada fragilidad [21]. Trabajos de investigación previos muestran que la inclusión de nanoláminas de arcilla en las matrices termoestables no sólo mejora sus propiedades mecánicas y térmicas [22], sino también la estabilidad química y dimensional. Estos materiales también muestran un buen comportamiento en términos de retardo a la formación de llama [23] y disminución de la absorción de humedad [24].

Dentro del conjunto de minerales laminares la caolinita es uno de los más abundantes y ampliamente repartidos alrededor del mundo, por lo que constituye una materia prima importante debido fundamentalmente a su bajo coste. A pesar de ello, su uso en materiales nanocompuestos de matriz polimérica ha sido mucho menos estudiado que el uso de las esmectitas. La razón recae sobre la mayor dificultad para separar las láminas en el interior del polímero. Su estructura permite la formación de enlaces de hidrógeno entre láminas adyacentes, lo que le otorga una gran energía cohesiva y además no existen iones intercambiables entre sus láminas. Estas características dificultan la deslaminación y dispersión homogénea de las nanoláminas de caolinita en las matrices poliméricas [21,25,26], que es el objetivo final a la hora de obtener el material nanocompuesto. La mayoría de los trabajos de investigación sobre materiales nanocompuestos en los que esta arcilla se ha empleado como relleno han utilizado como matrices polímeros termoplásticos [2,25,27]. Hasta el momento, la autora de la presente tesis doctoral solo ha encontrado un par de trabajos en el que se haya estudiado caolín como material de relleno para mejorar las propiedades mecánicas de una matriz termoestable de tipo epoxi [19,28].

En este trabajo se han sintetizado y caracterizado materiales compuestos de matriz polimérica termoestable tipo epoxi rellena de nanoláminas de un caolín comercial, compuesto principalmente por caolinita. Ante el desafío que supone su obtención,



prácticamente no existen trabajos de investigación que se centren en este sistema. Como se mencionó anteriormente, las láminas que conforman las partículas de caolín, se encuentran unidas entre sí a través de enlaces de hidrógeno, que le otorgan una gran energía cohesiva interlaminar [1,2,29]. Es por ello que cuando el objetivo es emplear estas láminas como relleno en materiales nanocompuestos, el caolín suele modificarse intercalando determinadas moléculas entre sus láminas antes de su incorporación a la matriz polimérica. Este tratamiento disminuye la energía cohesiva interlaminar del caolín debido a que las moléculas intercaladas permiten aumentar su espaciado interlaminar inicial y además pueden interactuar e incluso formar nuevos enlaces químicos con las superficies de las láminas de caolín [1,2,25,27,29,30].

Sólo determinadas moléculas pueden intercalarse directamente entre las láminas de caolín [1,31,32], las cuales generalmente interactúan con las láminas que lo conforman a partir de fuertes interacciones dipolares [31,33-36]. En este trabajo de investigación se ha empleado dimetilsulfóxido (DMSO) como primer agente de intercalación, ya que se ha demostrado que es muy eficiente a la hora de incrementar el espaciado interlaminar del caolín debido a su elevado momento dipolar ( $\mu=3,9\text{D}$ ) [31], dando lugar a intercalados caolín-dimetilsulfóxido, C-DMSO. Estos intercalados son importantes precursores de reacciones de intercalación sucesivas con otras moléculas orgánicas mediante reacciones de sustitución [2,25,27,37-39]. Se intercaló metanol en los derivados C-DMSO como paso intermedio, obteniéndose el derivado C-MeOH, y finalmente se intercaló una amina alifática, la etilendiamina (EDA), con el objetivo principal de compatibilizar las láminas de caolín inicialmente muy hidrofílicas con una matriz tipo epoxi, ligeramente polar y, además, posibilitar la polimerización dentro de las galerías de la arcilla al reaccionar los grupos amina con los grupos epoxi, promoviendo de esta forma la deslaminación del caolín en la matriz epoxídica. El caolín intercalado con EDA, denominado C-EDA, se utilizó como precursor para la incorporación y dispersión homogénea del caolín dentro de la matriz polimérica de tipo epoxi.

La caracterización de los derivados de caolín (C-DMSO, C-MeOH y C-EDA) con técnicas como la difracción de rayos X (DRX) y la espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), ha permitido optimizar las condiciones de preparación de estos derivados y ha brindado información complementaria referente a los cambios

en la estructura del caolín en cada una de las etapas que se siguen para obtener el derivado de caolín modificado con una amina alifática (C-EDA), con el objetivo de relacionar la estructura de este derivado con las propiedades finales de los materiales compuestos epoxi-caolín. Asimismo, estudiar el proceso de intercalación de las distintas moléculas entre las láminas de caolín tiene unas implicaciones prácticas importantes desde un punto de vista industrial si el objetivo es incorporar estos procesos a la producción de materiales compuestos intercalados. Una de las variables fundamentales en todos los procesos es el tiempo por lo que conocer la cinética de intercalación es fundamental. Sin embargo, hasta el momento no parece que exista ningún trabajo sobre el estudio cinético del proceso de intercalación del caolín con DMSO. Por ello, en este trabajo se ha llevado a cabo un estudio cinético de la intercalación del DMSO entre las láminas de caolín.

Además de emplear técnicas de caracterización tales como DRX y FTIR, se ha buscado obtener información complementaria acerca de la estructura de los derivados de caolín empleando otras técnicas como ser la espectroscopía de fluorescencia en estado estacionario. En general, las sondas y marcadores fluorescentes son bastante sensibles a cambios en su entorno y por tanto pueden utilizarse para estudiar la accesibilidad de moléculas pequeñas, como ser disolventes [40-42], en los sistemas estudiados. Las moléculas fluorescentes o fluoróforos brindan información local del entorno en el que se encuentran inmersas, como ser la polaridad, la rigidez, la viscosidad, etc., y debido a esta característica pueden emplearse para obtener información a escala molecular del sitio específico donde se encuentran ubicadas a partir de cambios en su respuesta fluorescente. En este trabajo se empleó como marcador de los derivados de caolín el isotiocianato de fluoresceína, FITC, que es una molécula aminoreactiva, capaz de formar derivados fluorescentes estables cuando reacciona con grupos amino primarios y secundarios, mediante la formación de enlaces covalentes [43-45]. En el caso de derivados aminosilano el FITC puede anclarse a superficies ricas en grupos hidroxilo tales como el caolín, pues el silano modificado con el grupo fluorescente puede formar con facilidad, a través de sus grupos hidrolizables, enlaces siloxano (Fluoresceína-Silano-O-Caolín). En este trabajo se estudiaron los cambios sufridos por el microentorno del fluoróforo a partir de los cambios observados en los espectros de excitación y emisión de fluorescencia en los distintos derivados del caolín. El comportamiento del fluoróforo en disolución se evaluó a partir de la respuesta

fluorescente del FITC y de un derivado de FITC con APMES, FITC-APMES (3-aminopropildimetiletoxosilano) disueltos en DMSO. Este estudio fotofísico también permitió analizar la sensibilidad del método fluorimétrico utilizado para detectar cambios en el microentorno del fluoróforo, FITC.

En trabajos de investigación previos se ha demostrado que las superficies de las partículas empleadas como relleno en materiales compuestos, pueden afectar de forma significativa a la estructura de las interfases generadas entre las partículas y la matriz polimérica [46-48]. Por ejemplo, la presencia de silicatos o aluminosilicatos en matrices diepoxi-diamina puede inducir una pérdida de la estequiometría en la mezcla reactiva inicial. La pérdida estequiométrica debida a la presencia de grupos OH provenientes del relleno o del agua adsorbida sobre él podría modificar el mecanismo de la reacción de poliadición, la extensión de la reacción de curado y la estructura final del material compuesto a lo largo de la interfase [46]. Por este motivo es crítico conocer si la reacción de curado es completa, particularmente en la interfase, debido a que las propiedades de estos materiales compuestos dependen de forma significativa de la extensión del curado.

La reacción de curado en sistemas de matrices tipo epoxi ha sido ampliamente estudiada mediante técnicas experimentales muy conocidas, como ser la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, FTIR, [49,50] o la calorimetría diferencial de barrido, DSC, [51,52]. Sin embargo, estas técnicas no son suficientemente sensibles a la hora de seguir la reacción de curado cuando se han alcanzado altas conversiones. En esta etapa de la reacción de curado todavía se producen cambios significativos en las propiedades de estos sistemas y por ello el seguimiento de la reacción a estos niveles es muy importante. Por otro lado, la información que brindan estas técnicas también tiene limitaciones en el sentido de que se obtiene información referente al curado de todo el sistema, sin dar información específica respecto al curado a escala local, como por ejemplo, en las interfases del material compuesto. Por estos motivos es necesario emplear técnicas complementarias que permitan seguir la reacción de curado cuando el sistema ha alcanzado altos niveles de conversión y que brinde información referente no sólo al curado en todo el sistema, sino también en las interfases generadas. En este sentido, la espectroscopía de fluorescencia ha demostrado ser una técnica adecuada para lograr ambos objetivos, a través del empleo de marcadores fluorescentes [53-60]. Este

método se basa en la detección de cambios en la emisión del fluoróforo en función del tiempo. Si la molécula fluorescente se encuentra anclada químicamente a sitios específicos, tales como las interfases del material compuestos, se puede seguir el proceso de curado en estas regiones específicas a través del análisis de su respuesta fluorescente.

En este trabajo de investigación se realizó el seguimiento del curado en los sistemas compuestos epoxi-caolín a distintas temperaturas, mediante dos técnicas experimentales que brindan información complementaria de este proceso: la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier en el rango cercano y la espectroscopía de fluorescencia en estado estacionario. En el primer caso se obtiene información química referente al curado en todo el sistema, mientras que en el segundo es posible obtener información físico-química de la reacción de entrecruzamiento en todo el sistema (cuando el fluoróforo se encuentra químicamente unido a la matriz polimérica) o en la interfase (cuando el fluoróforo se encuentra químicamente unido a la superficie del refuerzo). Se evaluó el efecto de la presencia de caolín (caolín de partida y derivado C-EDA) en el proceso de curado de los materiales compuestos. También se estudió la cinética de este proceso, discutiéndose los resultados en función del sistema analizado (material compuesto reforzado con caolín sin modificar o modificado) y en función de la región particular analizada en el material compuesto (la interfase o la matriz polimérica).

En los materiales compuestos laminares, el grado de dispersión de las láminas del relleno y la forma en la cual éstas se encuentran dispersas en la matriz polimérica afectará de forma distinta a las propiedades finales de estos materiales. Es por ello que el estudio del tipo de material compuesto obtenido, en base a su morfología final será decisivo a la hora de determinar ponerlo en servicio en función de sus potenciales aplicaciones. Se ha llevado a cabo el estudio de la morfología final de los materiales compuestos basados en el sistema epoxi-caolín, en términos de la dispersión de distintos tipos de caolín (caolín sin modificar, derivado C-EDA y derivado C-EDA silanizado) en la matriz epoxi. Se analizó la dispersión de las partículas y la formación de agregados en la matriz polimérica. Además, se evaluó el efecto del porcentaje de relleno empleado en su dispersión en la matriz polimérica. Las técnicas empleadas para este estudio fueron la microscopía electrónica de barrido (SEM), microscopía electrónica de transmisión (TEM) y difracción de rayos X (DRX).

Por otro lado, independientemente del grado de dispersión alcanzado y la estructura final de los materiales compuestos, todavía no se entienden bien sus implicaciones en la dinámica asociada al polímero que actúa como matriz y la relación de ésta con las propiedades finales del material compuesto. Por este motivo se ha intentado avanzar en este sentido, estudiando el efecto que produce la inserción del caolín en la dinámica macromolecular de un polímero termoestable de tipo epoxi. Se ha evaluado el comportamiento termo-mecano-dinámico y dieléctrico de los materiales epoxi-caolín, analizando la influencia de la presencia y cantidad de relleno en el material. Se emplearon como técnicas de caracterización el análisis termo-mecano-dinámico, DMTA, y la espectroscopía de relajación dieléctrica, DRS. Además, se determinó la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , de estos materiales a partir del análisis termo-mecano-dinámico (DMTA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) [61].

En las últimas décadas muchos trabajos de investigación han centrado su atención en la mejora de propiedades como pueden ser las propiedades mecánicas de matrices poliméricas, a través de la adición de refuerzos laminares y, en general, se busca conseguir estas mejoras a partir de la adición de pequeñas cantidades de refuerzo (menores a un 5% en peso), pues dichas partículas presentan un elevado módulo de elasticidad, resistencia y gran relación de aspecto [62]. A partir de esas investigaciones se conoce que en las propiedades físicas y mecánicas de este tipo de materiales compuestos influyen varios factores como pueden ser la naturaleza de las nanoláminas empleadas, su dispersión en la matriz polimérica, el porcentaje de nanorefuerzo añadido a la matriz polimérica y el método de preparación de los materiales compuestos [63]. Además, el comportamiento a fractura de estos materiales dependerá del balance de algunas contribuciones asociadas a las características superficiales de la matriz y del refuerzo, las propiedades de las interfases generadas, la forma y tamaño del refuerzo, etc. [62].

Por otro lado, en la bibliografía consultada se observaron resultados contradictorios respecto al efecto de la adición de refuerzos de tipo laminar en las propiedades mecánicas de las matrices poliméricas que los contienen, así como de los mecanismos responsables de la fractura en este tipo de materiales. Por estos motivos se ha llevado a cabo el estudio de las propiedades mecánicas del termoestable epoxi y de los materiales compuestos epoxi-caolín, con el objetivo de establecer la influencia de los factores

mencionados previamente en las propiedades mecánicas finales del material compuesto y de evaluar los posibles mecanismos de fractura que actúan en estos materiales. Para ello se realizaron ensayos de tenacidad a fractura y de microdureza, a partir de los cuales se determinaron diversos parámetros asociados a las propiedades mecánicas de los materiales estudiados (por ejemplo, el factor de intensidad de tensiones crítico,  $K_{IC}$ , el módulo de indentación,  $Y_{HU}$ , etc).

Por otro lado se llevó a cabo el análisis fractográfico de estos materiales, a partir de las superficies de fractura obtenidas de los ensayos de tenacidad a fractura y de los ensayos de flexión en cuatro puntos en probetas con doble grieta (DN-4PB, por sus siglas en inglés). Además se estudió la evolución de las grietas subcríticas obtenidas a partir de los ensayos DN-4PB mediante su observación por microscopía óptica.

A partir de estos análisis se determinaron los posibles mecanismos de refuerzo en términos de tenacidad a fractura presentes en los materiales compuestos y se los relacionó con los resultados obtenidos en los ensayos de tenacidad a fractura. En todos los estudios realizados se analizó la influencia de la presencia y cantidad de refuerzo añadido a la matriz polimérica.

## **1.2.- OBJETIVOS**

### **Objetivo General**

El objetivo general de la tesis doctoral es la preparación de materiales compuestos formados por la combinación de nanoláminas de caolín y una matriz polimérica de tipo epoxi. Se estudiará su estructura, morfología e interfaces con objeto de entender las propiedades finales de estos materiales y recopilar la información necesaria para, en un futuro, poder incluso preparar materiales con propiedades concretas para aplicaciones específicas.

### **Objetivos Específicos**

Entre los objetivos específicos de la tesis doctoral se encuentran los siguientes:

- a) Estudiar el proceso de expansión del espacio interlaminar del caolín a partir de la intercalación de dimetilsulfóxido (DMSO), molécula pequeña altamente dipolar que puede penetrar fácilmente entre las láminas de caolín. Se pretende optimizar el protocolo para la obtención del material intercalado caolín-DMSO, realizando un estudio cinético del proceso de intercalación.
- b) Obtención y caracterización de un derivado de caolín organofílico compatible con la matriz polimérica epoxi y optimización del proceso de preparación. Para ello, se propone intercalar entre las láminas del caolín una amina alifática. Se pretende que este derivado organofílico permita la penetración de las cadenas poliméricas entre las láminas de caolín, promoviendo en consecuencia su deslaminación durante el curado del sistema epoxi en el cual se pretende insertar.
- c) Anclaje de un derivado de fluoresceína a las partículas de caolín modificadas y caracterización fotofísica con objeto de tener posteriormente información a escala molecular que permita facilitar la tarea de interpretar los fenómenos y/o cambios que ocurran en las interfases generadas en los materiales nanocompuestos.
- d) Estudio cinético del proceso de curado tanto en la matriz como en las interfases generadas en los materiales compuestos epoxi-caolín, empleando información complementaria obtenida a partir del seguimiento del curado mediante espectroscopia de fluorescencia de estado estacionario y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier .
- e) Incorporación de distintos tipos de caolín, modificados y sin modificar a una matriz polimérica termoestable tipo epoxi para estudiar la influencia de la modificación en la dispersión final de las partículas. Para ello se realizará un estudio morfológico de los materiales nanocompuestos obtenidos empleando microscopía electrónica de barrido, SEM, difracción de rayos X, DRX, y microscopía electrónica de transmisión, TEM.

- f) Caracterización y estudio de las propiedades generales de los materiales compuestos preparados: propiedades mecano-dinámicas, determinación de su temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , propiedades dieléctricas, propiedades mecánicas, análisis fractográfico. Se evaluará la influencia de la presencia, tipo y cantidad de relleno en las propiedades de la matriz termoestable.



## REFERENCIAS

- [1] T.J.Pinnavaia, G.W.Beall, Polymer-Clay Nanocomposites, Wiley: West Sussex, Inglaterra (2002).
- [2] L. Cabedo, E. Gimenez, J.M. Lagaron y col., Polymer, 45, 5233 (2004).
- [3] B. Chen, British Ceramic Transactions, 103, 241 (2004).
- [4] J.Liu, W.J.Boo, A.Clearfield y col., Materials and Manufacturing Processes, 20, 143 (2006).
- [5] Y.Zhong, Z.Y. Zhu y S.Q.Wang, Polymer, 46, 3006 (2005).
- [6] A.Samakande, P.C.Hartmann, V.Cloete y col., Polymer, 48, 1490 (2007).
- [7] P.G.Villaluenga, M.Khayet, M.A. López-Manchado y col., Eur Polym J, 43, 1132 (2007).
- [8] J.Golebiewski, A.Galeski, Compos Sci Technol, 67, 3442 (2007).
- [9] J.Moraviec, A.Pawlak, M.Slouf y col., Eur Polym J, 41, 1115 (2005).
- [10] A. Mohaddespour, S.J. Ahmadi, H. Abolghasemi, Polymer Composites, 31, 128 (2010).
- [11] W.J. Boo, L.Y. Sun, J.Liu y col., Compos Sci Technol, 67, 262 (2007).
- [12] J.Wang, S.Qin. Materials Letters, 61, 4222 (2007).
- [13] M.G. Prolongo, F.J.Martinez-Casado, R.M. Masegosa, y col., Journal of Nanoscience and nanotechnology, 10, 2870 (2010).
- [14] D.Liu, Z. Shi, M.Matsunaga y col., Polymer, 47, 2918 (2006).
- [15] R.J. Sharmila, S. Premkumar y M. Alagar, High Performance Polymers, 22, 16 (2010).
- [16] A. Selvaganapathi, M. Alagar, P. Gnanasundaram y col., Journal of Composite Materials,44,543(2010).
- [17] L.C.R. Machado, F.W.J.Lima, R.Paniago y col., Applied Clay Science, 31, 207 (2006).
- [18] X.Jia, Y.Li, B.Zhang et al., Materials Research Bulletin, 43, 611 (2008).
- [19] A. Astruc, E. Joliff, J.F. Chailan y col., Progress in organic coatings, 65, 158 (2009).
- [20] T. Lan, T.J. Pinnavaia. Chem. Matter, 6, 2216 (1994).
- [21] S.Letaief, C.Detellier, Can.J.Chem, 86, 1 (2008).
- [22] T.Z. Fu, L.X. Yu, Z. Wang y col., Polymer Composites, 30, 948 (2009).

- [23] C. Kaynak, G.I. Nakas y N.A. Isitman, *Applied Clay Science*, 46, 319 (2009).
- [24] T. Glaskova y A. Aniskevich, *Composites Science and Technology*, 69, 2711 (2009).
- [25] T.A. Elbokl, C. Detellier, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67, 950 (2006).
- [26] G. Lagaly, *Solid State Ionics*, 22, 43 (1986).
- [27] Y. Li, B. Zhang y X. Pan, *Compos Sci Technol*, 68, 1954 (2008).
- [28] S. Fellahi, N. Chikhi y M. Bakar, *J. Appl Polym Sci*, 82, 861 (2001).
- [29] J.L. Capitanio, F.T. da Silva, *Appl. Min.*, 1, 45 (2004)
- [30] J. Murakami, T. Itagaki y K. Kuroda, *Solid State Ionics*, 172, 279 (2004).
- [31] X. Zhang y Z. Xu, *Materials Letters*, 61, 1478 (2007).
- [32] B.P. Kelleher, D. Sutton y T.F. O'Dwyer, *Journal of Colloid and Interface Science*, 255, 219 (2002).
- [33] R. Nieto, *Síntesis, Caracterización y Análisis Mecánico de una nueva familia de nanocompuestos arcillas-poliacetato de vinilo. Proyecto de fin de carrera. Universidad Carlos III De Madrid.*, 2004.
- [34] Y. Komori, Y. Sugahara y K. Kuroda, *Applied Clay Science*, 15, 241 (1999).
- [35] A. Michalková, D. Tunega, L. Turi Nagy. *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 581, 37 (2002).
- [36] B. Wang, X. Zhao. *Journal of Solid State Chemistry*, 179, 949 (2006).
- [37] J.E. Gardolinski, L.C.M. Carrera, M.P. Cantao, F. Wypych. *Journal of Materials Science*, 35, 3113 (2000).
- [38] J.J. Tunney y C. Detellier, *Chem Mater*, 8, 927 (1996).
- [39] J.E. Gardolinski, L. Pereira Ramos, G. Pinto de Souza y col., *Journal of Colloid and Interface Science*, 221, 284 (2000).
- [40] S.G. Turrión, D. Olmos y J. González-Benito, *Polymer Testing*, 24, 301 (2005).
- [41] J. González-Benito, J. Bravo, F. Mikes y col., *Polymer*, 44, 653 (2003).
- [42] J. González-Benito, F. Mikes, J. Bravo y col., *J. J. Macromol. Sci. Phys.*, B40, 429 (2001).
- [43] M.B. Smith, J. March, *Advanced Organic Chemistry: reactions, mechanisms and structure*, John Wiley & Sons: Hoboken, New Jersey (2007).
- [44] S. Santra, B. Liesenfeld, Ch. Bertolino y col., *Journal of Luminescence*, 117, 75 (2006).
- [45] Fluorescein isothiocyanate, F2502, Sigma Aldrich, Hoja de especificaciones.

- [46] J. González-Benito, *Colloid Inter. Sci.*, 267, 326 (2003).
- [47] D. Olmos, J. González-Benito, *European Polymer Journal*, 43, 1487 (2007).
- [48] D. Olmos, J. González-Benito, J. Baselga y col., *Journal of adhesion science and technology*, 22, 1443 (2008).
- [49] A. López-Quintela, P. Prendes, M. Pazos-Pellín y col., *Macromolecules*, 31, 4770 (1998).
- [50] N. Poisson, G. Lachenal, H. Sautereau, *Vibrat. Spectrosc.* 12, 237 (1996).
- [51] C.C. Ricardo, F. Fraga, J. Dupuy y col., *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, 2319 (2001).
- [52] D. Roşu, C.N. Caşcaval, F. Mustaţa y col., *Thermo. Acta*, 383, 119 (2002)
- [53] D. Olmos, J. González-Benito, *Colloid and Polym Sci*, 284, 654 (2006).
- [54] F. Mikes, J. González-Benito, J. Baselga, *J Polym Sci Part B Polym Phys*, 42, 64 (2004)
- [55] D. Olmos, A.J. Aznar, J. Baselga y col., *J Colloid Interf Sci*, 267, 117 (2003)
- [56] J. González-Benito, I. Esteban, *Colloid Polym Sci*, 283, 559 (2005)
- [57] F. Mikes, J. González-Benito, B. Serrano y col., *Polymer*, 43, 4331 (2002)
- [58] M. Wang, Y. Yu, X. Wu y col., *Polymer*, 45, 1253 (2004)
- [59] J.G. Iglesias, J. González-Benito, A.J. Aznar y col., *J. of Colloid and Interface Science*, 250, 251 (2002)
- [60] D. Olmos, R. Lopez-Moron y J. González-Benito, *Composites Science and Technology*, 66, 2758 (2006).
- [61] P.D. Castrillo, D. Olmos, I. Mondragón, G. Kortaberria y J. González-Benito, Estudio de propiedades mecanodinámicas y dieléctricas de materiales compuestos epoxi-caolín, X Congreso Nacional de Materiales, San Sebastián-España, 2008.
- [62] W.J. Boo, J. Liu y H.J. Sue, *Materials Science and Technology*, 22, 829 (2006).
- [63] W.J. Boo, L. Sun, G.L. Warren y col., *Polymer*, 48, 1075 (2007).

## Capítulo II. Fundamentos



## CAPÍTULO 2: FUNDAMENTOS

### 2.1.- LOS SILICATOS LAMINARES

El término genérico “silicatos laminares” engloba a las arcillas naturales y a los silicatos laminares sintetizados tales como, magadiita, fluorohectorita, etc. [1]. En la gran mayoría de estudios en los que se emplean silicatos laminares como relleno de matrices poliméricas se utilizan filosilicatos de la familia de las esmectitas, como por ejemplo la montmorillonita, debido a que sus características estructurales facilitan la obtención de materiales nanocompuestos intercalados o exfoliados a partir de la deslaminación de sus nanoláminas [2,3]. A pesar de ser ampliamente utilizada en procesos industriales, existe poca información respecto al uso de caolinita en la preparación de este tipo de materiales, debido a que, en este caso, la obtención de materiales nanocompuestos es más compleja [4-6], tal y como se explica en el apartado 2.1.1.

La figura 2.1 muestra un esquema de las estructuras de la montmorillonita y de la caolinita, como ejemplos de las estructuras de los silicatos laminares. Como se puede observar, éstos materiales se encuentran formados por el apilamiento de láminas. Cada lámina se genera por la unión de capas tetraédricas de átomos de silicio coordinados con átomos de oxígeno y capas octaédricas de átomos de aluminio coordinados con hidroxilos y con átomos de oxígeno apicales. Estos iones pueden estar substituídos por otros, como por ejemplo  $\text{Al}^{3+}$  o  $\text{Fe}^{3+}$  en la capa tetraédrica o  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ó  $\text{Mg}^{2+}$  en la capa octaédrica.

En la capa tetraédrica los grupos tetraédricos  $(\text{SiO})_4^{4-}$  se unen compartiendo tres de sus cuatro oxígenos con otros vecinos formando capas. En estas capas los tetraedros se distribuyen formando hexágonos. El plano de unión entre ambas capas está formado por los oxígenos de los tetraedros que se encontraban sin compartir con otros tetraedros (oxígenos apicales), y por grupos  $(\text{OH})^-$  de la capa octaédrica, de forma que en este plano, queda un  $(\text{OH})^-$  en el centro de cada hexágono formado por seis oxígenos apicales. Una unión similar puede ocurrir en la superficie opuesta de la capa octaédrica. La unidad formada por la unión de una capa octaédrica más una o dos tetraédricas constituye una lámina. Por tanto, los filosilicatos pueden clasificarse según el número de capas que conforman cada lámina en dos tipos: los de tipo 1:1 formados por dos capas, una tetraédrica más una octaédrica como por ejemplo la caolinita y los de tipo 2:1

constituidos por tres capas, una octaédrica y dos tetraédricas como por ejemplo la montmorillonita [7], tal como se muestra en la figura 2.1.

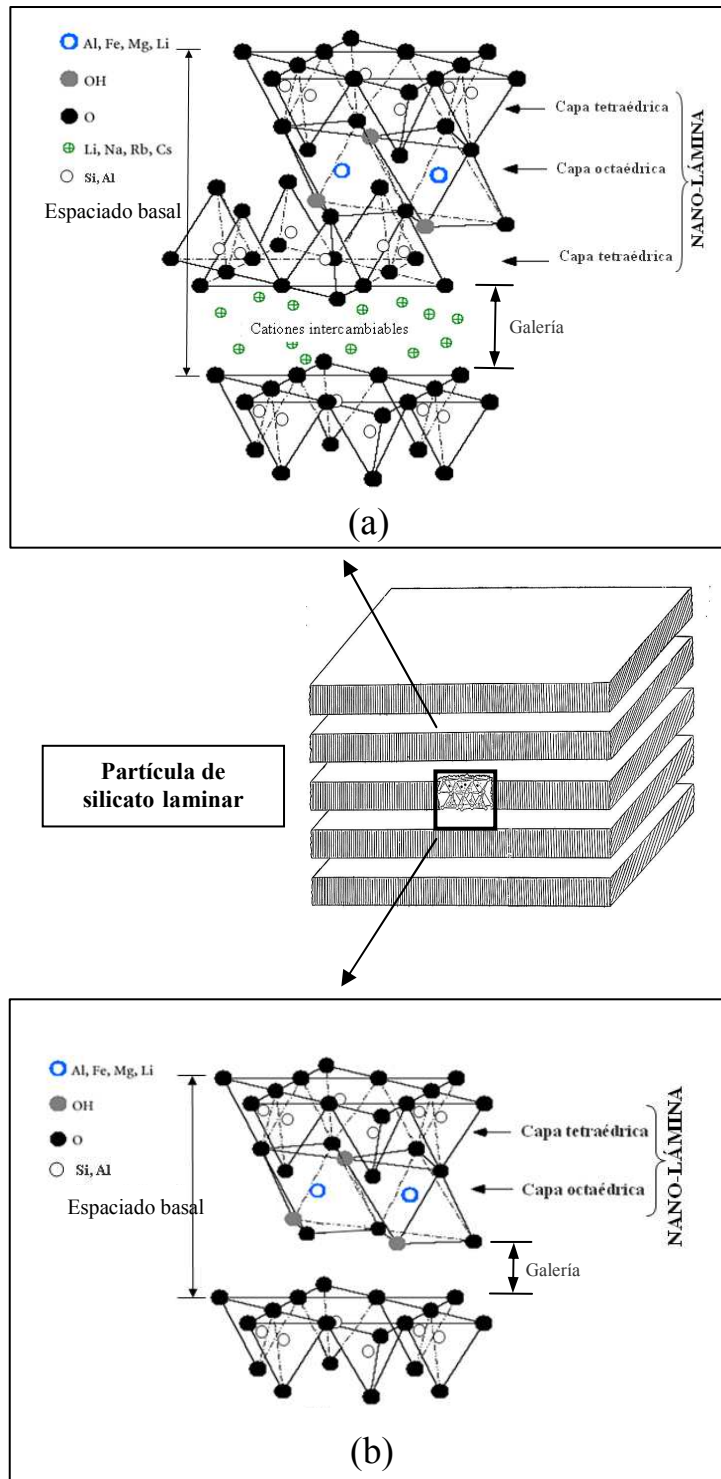


Figura 2.1.- Estructura idealizada de silicatos laminares: (a) tipo 2:1 y (b) tipo 1:1 [8].

Si todos los huecos octaédricos están ocupados, se trata de una lámina trioctaédrica, ( $Mg^{2+}$  dominante en la capa octaédrica) y si solo están ocupados dos tercios de las posiciones octaédricas y el tercio restante está vacante, se denomina dioctaédrica (el  $Al^{3+}$  es el catión octaédrico dominante) como en el caso de la caolinita [9].

Entre las láminas de los silicatos existe un espacio llamado espacio interlaminar o galería, que influirá en las propiedades del nanocompuesto resultante [10]. La distancia entre un plano de una lámina y el mismo plano correspondiente a la lámina adyacente, es decir, la suma del grosor de una lámina más el espacio interlaminar representa la unidad repetitiva del material multicapa, y recibe el nombre de espaciado basal [2], tal como se indica en la figura 2.1.

Cada lámina del silicato laminar puede verse a escala superior como una plancha con un espesor aproximado de 1nm y dimensiones laterales que pueden variar desde varias decenas de nanómetros hasta varios micrómetros e incluso mayores, dependiendo del tipo de silicato en particular. Estas láminas se organizan en grupos unidos mediante fuerzas de van der Waals, que constituirán los cristalitos o tactoides que, a menudo, contienen más de 100 láminas individuales y forman parte de las partículas primarias del silicato laminar. Por último, los conjuntos de partículas primarias se denominan agregados y contienen más de 3000 láminas individuales [11]. La figura 2.2 muestra un esquema de la microestructura descrita.

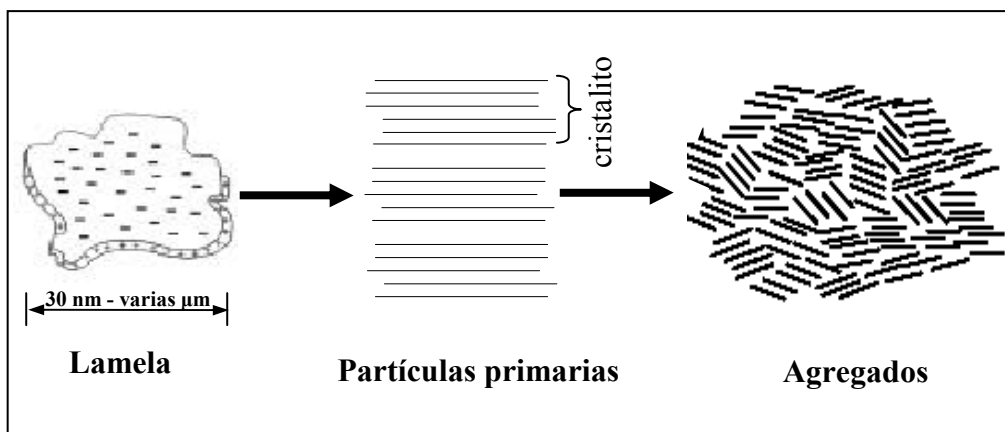


Figura 2.2.- Microestructura de los silicatos laminares

Dentro de las láminas de los silicatos laminares existen sustituciones isomórficas de iones que generan la presencia de cargas negativas. En gran parte de los silicatos



laminares, como pueden ser las esmectitas, vermiculitas, micas, etc. se equilibran generalmente mediante cationes alcalinos, cationes hidratados o grupos hidroxilo coordinados octaédricamente presentes en sus espacios interlaminares. Los cationes interlaminares más frecuentes son alcalinos ( $\text{Na}^+$  y  $\text{K}^+$ ) o alcalinotérreos ( $\text{Mg}^{2+}$  y  $\text{Ca}^{2+}$ ).

La presencia de estos cationes entre las láminas del silicato permite realizar tratamientos de compatibilización entre la arcilla, predominantemente hidrofílica, y las matrices poliméricas, generalmente hidrofóbicas. En concreto, lo que se hace es obtener una arcilla organofílica al modificar el material mediante el intercambio iónico de sus cationes interlaminares por surfactantes catiónicos como son los cationes alquilamonio o alquilfosfonio [1]. Por otro lado, mediante estas reacciones de intercambio iónico es posible expandir el espacio interlaminar de la arcilla. Además, los surfactantes catiónicos pueden tener grupos funcionales capaces de reaccionar con la matriz polimérica o en algunos casos catalizar el proceso de polimerización en las galerías de la arcilla [7,12] mejorando la adhesión o las propiedades interfaciales. En general, estos efectos facilitarán la deslaminación del silicato laminar y su intercalación y/o exfoliación cuando se efectúe la polimerización de la matriz.

### 2.1.1.- Caolinita

La caolinita es una arcilla que pertenece al tipo de silicatos laminares dioctaédricos del tipo 1:1 y cuya composición ideal es  $(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4)$ . Su espacio basal es de 0,72 nm (7,2 Å) y no posee cationes ni aniones intercambiables en sus galerías, por lo que su capacidad de intercambio catiónico (CEC) es muy pequeña: 3-5 meq/100g comparada con la de otras arcillas que poseen iones intercambiables entre sus láminas, como la montmorillonita: 80-200 meq/100g [13].

Como puede observarse en la figura 2.3, cada una de sus láminas está formada por una capa tetraédrica de átomos de silicio y de oxígeno y una capa octaédrica de átomos de aluminio, hidroxilos y oxígeno apicales, donde los planos de los oxígenos se encuentran expuestos por un lado de la lámina y los hidroxilos por el otro [14,15].

En la figura 2.3 pueden apreciarse con claridad dos tipos de grupos hidroxilo en la caolinita [16]: los grupos hidroxilo dirigidos hacia fuera de la superficie interna de las láminas adyacentes, conocidos como grupos hidroxilo de la superficie interna y por otra parte los grupos hidroxilo dirigidos hacia dentro de las láminas o grupos hidroxilo

internos. Los grupos hidroxilo de la superficie interna intervienen mayoritariamente en la cohesión interlaminar, mediante enlaces de hidrógeno con oxígenos de la capa silícica de la lámina adyacente. En contraste, los grupos hidroxilos internos se encuentran dentro de cada lámina y no están expuestos en la superficie de las láminas de caolinita.

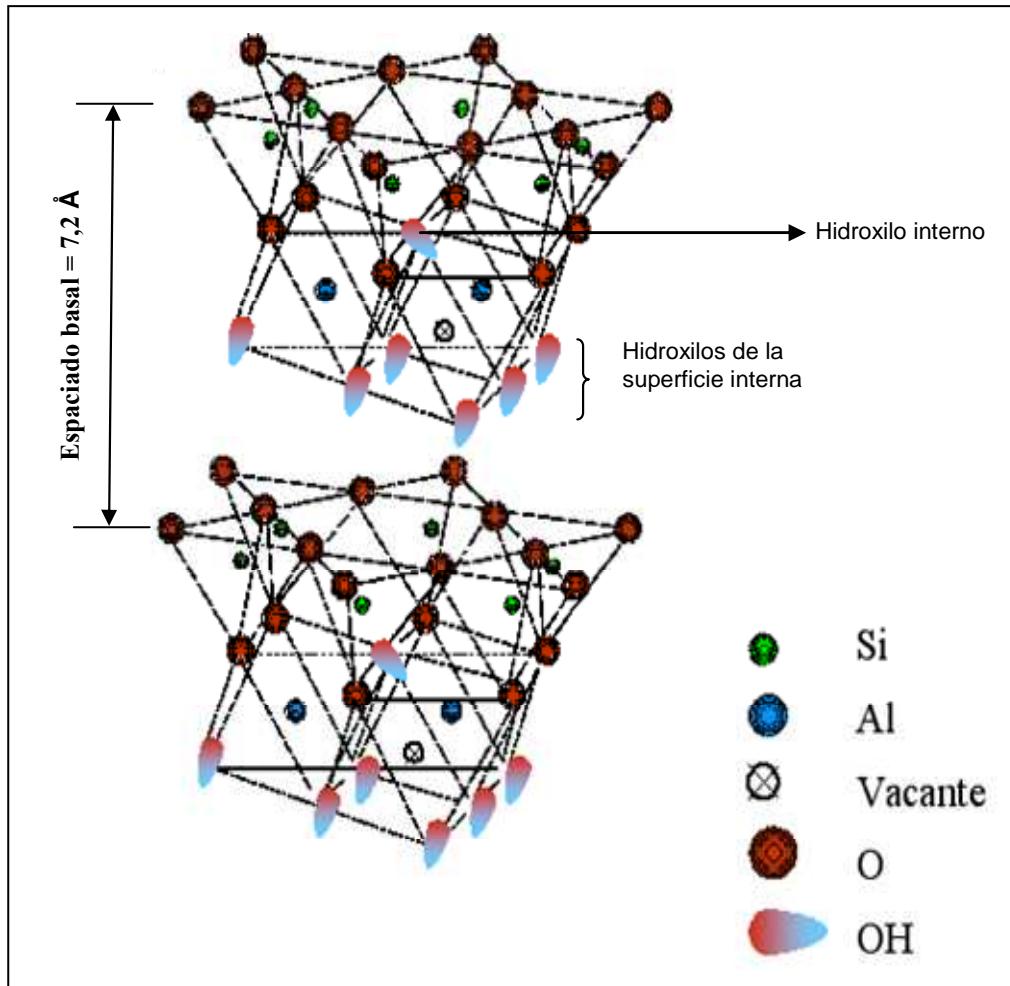


Figura 2.3.- Estructura de la caolinita [9].

La estructura particular de la caolinita dificulta la obtención de materiales nanocompuestos de matriz polimérica a partir de sus láminas debido a dos aspectos fundamentales: i) la no existencia de cationes ni aniones intercambiables entre sus láminas y ii) la presencia de interacciones de van der Waals entre los grupos Al-OH y Si-O que unen entre sí las láminas adyacentes y que le otorgan a esta arcilla una gran energía cohesiva interlaminar [4,6,7]. Estas características estructurales dificultan la intercalación directa de compuestos moleculares orgánicos que permitan la expansión

de los espacios interlaminares y su compatibilización posterior con matrices poliméricas hidrofóbicas.

### **2.1.2.- Reacciones de desplazamiento con moléculas huésped**

Como consecuencia de la estructura particular de la caolinita, sólo un número limitado de especies químicas pueden intercalarse directamente entre sus láminas, como por ejemplo, dimetilsulfóxido, hidrazina, formamida, N-metilformamida, acetamida, acetato de potasio, urea, etc. [7,17-21].

Todas estas sustancias tienen en común que llevan grupos amino o carbonilo que son capaces de formar interacciones polares con la caolinita o formar nuevos enlaces químicos con las superficies internas de sus láminas y de esta forma abrir el espaciado interlaminar de la arcilla. Existen muy pocos trabajos en los que se haya estudiado la intercalación directa de los monómeros o polímeros respectivos a partir de estos intercalados iniciales [14,22,23].

A partir de los intercalados primarios y mediante las denominadas “reacciones de desplazamiento de las moléculas huésped” [7,14] se pueden intercalar otras moléculas o especies químicas como metanol, acetato de amonio, aminoalcoholes, etc. Estos intercalados secundarios permiten intercalar con posterioridad los monómeros o polímeros respectivos que formarán la matriz del material compuesto o pueden emplearse a su vez como derivados intermedios para la intercalación sucesiva de otras especies como por ejemplo alquilaminas, propionato de amonio, etc., que expandirán aún más los espacios interlaminares y promoverán la polimerización dentro de las galerías, favoreciendo la deslaminación de las partículas de caolinita [4,5]. En la figura 2.4 se esquematizan las reacciones de desplazamiento descritas.

Komori y Kuroda realizaron una revisión de los trabajos de investigación enfocados en la obtención de nanocompuestos de matriz polimérica a partir de nanoláminas de caolinita [7]. Cabe destacar que en prácticamente todos los trabajos realizados hasta la fecha se han empleado matrices termoplásticas no habiéndose descrito estudios con matrices termoestables de tipo epoxi [4-6,14,22,23].

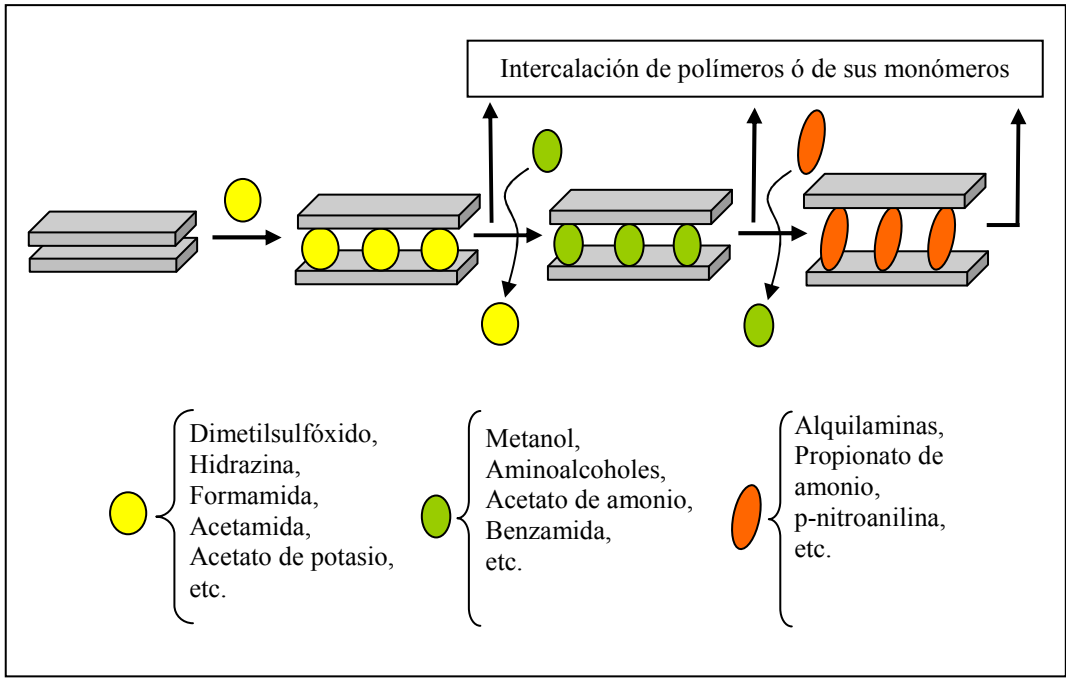


Figura 2.4.- Reacciones de desplazamiento de moléculas huésped en nanoláminas de caolinita [7].

## 2.2.- POLÍMEROS TERMOESTABLES TIPO EPOXI

Los polímeros termoestables tipo epoxi son el resultado de la reacción de curado entre un monómero multifuncional epoxi y otro u otros a los que se denomina endurecedores, generalmente también multifuncionales. Estos polímeros están formados por enlaces tipo éter y contienen más de un grupo epoxídico por molécula por lo que son entrecruzables. Sus anillos epoxídicos se encuentran generalmente en posición terminal y son receptivos particularmente a donadores de protones dando como resultado la apertura del anillo epoxídico, también llamado anillo oxirano, tal como se observa en la figura 2.5.

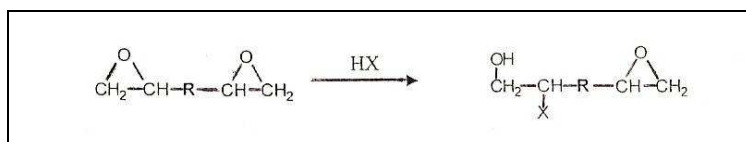


Figura 2.5.- Reacción de apertura de los anillos epoxídicos

La mayoría de los sistemas de tipo epoxi se basan en el diglicidil éter de bisfenol A, DGEBA, cuya estructura se muestra en la figura 2.6.

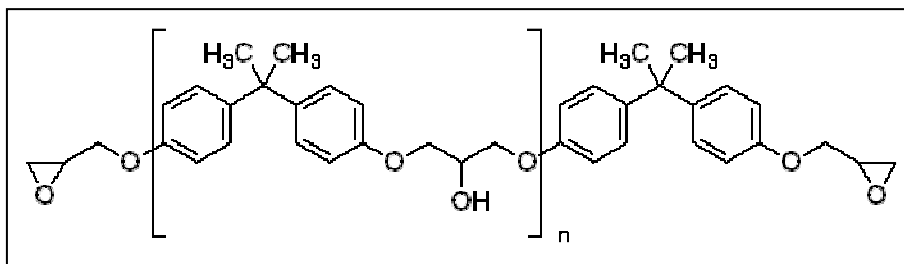


Figura 2.6.- Fórmula química del diglicidil éter de bisfenol-A (DGEBA)

Las reacciones de polimerización de las resinas se realiza a través de sus grupos epoxi u oxirano y/o de grupos hidroxilo (OH) utilizando como agentes de curado sistemas de entrecruzamiento que unen entre sí moléculas epoxi. Los agentes de entrecruzamiento pueden ser aminas o ácidos. En los sistemas de curado con aminas se pueden emplear aminas mono o polifuncionales.

En la figura 2.7 se muestran, a modo de ejemplo, el tipo de reacciones que tienen lugar cuando se produce la polimerización de un reactivo de tipo epoxi con una amina genérica. En los sistemas tipo epoxi en los que se emplean aminas primarias o secundarias como agentes de entrecruzamiento la apertura del anillo oxirano se realiza a través de reacciones de poliadición al anillo oxirano en las que un anillo epoxídico reacciona con un protón del grupo amino. Cuando la relación de grupos amino/grupos epoxi es 1/1, la mezcla es estequiométrica. Estas reacciones pueden darse con grupos funcionales de la propia molécula (homopolimerización) o con agentes reactivos externos para dar lugar a una red entrecruzada, con o sin la intervención de un catalizador.

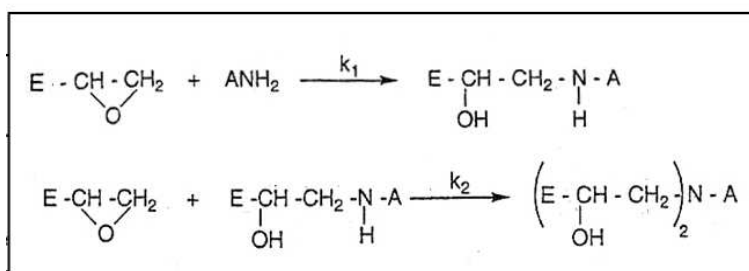
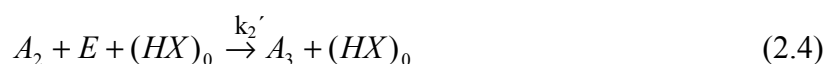
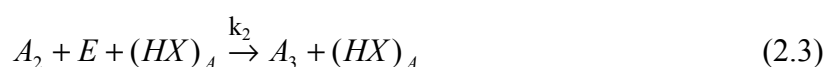
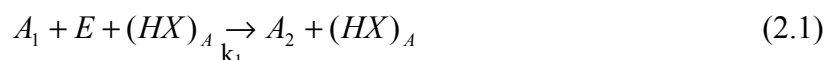


Figura 2.7.- Reacciones de apertura de anillos oxirano por parte de los grupos amino primarios y secundarios de los agentes de curado en sistemas epoxi-amina.

En estas reacciones los grupos OH provenientes del agua, alcoholes, fenoles, etc. pueden catalizar la reacción de curado a través de la formación de un complejo

trimolecular que facilita el ataque nucleofílico del grupo amino. Al formarse continuamente alcoholes secundarios de acuerdo a las reacciones reflejadas en la figura 2.7, las reacciones entre los grupos epoxi y amina se autocatalizan.

Horie y col. [24] propusieron un esquema de cuatro reacciones en las que se consideran los efectos de los grupos hidroxilo o catalizadores en general en el proceso de curado de los sistemas epoxi-amina. Este esquema se refleja en las ecuaciones 2.1 a la 2.4.



Esquema 2.1.- Reacción del proceso de poliadición propuesto por Horie y col. [24]

En este esquema E, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> y A<sub>3</sub> representan el grupo epoxi, amina primaria, secundaria y terciaria, respectivamente, (HX)<sub>0</sub> y (HX)<sub>A</sub> representan la concentración de grupos hidroxilo o catalizadores en general que están presentes en el sistema inicialmente (0) y los que se forman por efecto de la reacción del grupo epoxi con la amina (A).

Generalmente cuando la concentración de grupos epoxi es igual o menor a la concentración de grupos amino (NH) no se producen reacciones secundarias y cuando existe un exceso de grupos epoxi o cuando los grupos amino secundarios son poco reactivos la reacción entre grupos oxirano y grupos hidroxilo, esquematizada en la figura 2.8, puede competir con las reacciones principales de apertura de anillo, modificando la relación estequiométrica inicial entre los grupos epoxi y amino.

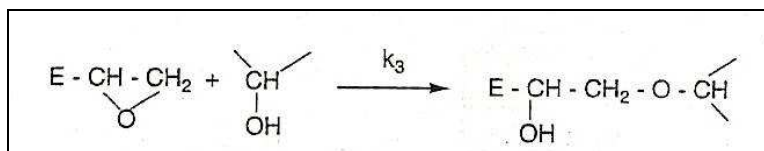


Figura 2.8.- Reacción secundaria en el proceso de curado epoxi-amina, entre grupos epoxi y grupos hidroxilo (eterificación).

### 2.2.1.- Curado de las resinas epoxi

Durante el proceso de polimerización del sistema epoxi-amina ocurren dos transformaciones importantes en la mezcla reactiva, que son la gelificación y la vitrificación. Ambas dependen del grado de conversión de la reacción,  $\alpha$ , definido como la fracción particular de grupos reactivos que han reaccionado en un tiempo determinado y refleja el avance de la reacción. La conversión se define habitualmente en términos de la concentración de grupos epoxi presentes en el sistema, mediante la ecuación 2.5:

$$\alpha_{\text{epoxy}} = \frac{e_0 - e_t}{e_0} \quad (2.5)$$

Donde  $e_0$  y  $e_t$  son las concentraciones de los grupos epoxi presentes en el sistema a un tiempo de curado 0 y t, respectivamente.

La gelificación involucra un cambio brusco del sistema. A escala molecular, la gelificación ocurre cuando una de las moléculas crecientes durante la polimerización alcanza una masa tan grande que interconecta todos los límites del sistema, es decir se alcanza masa molecular infinita. La gelificación tiene lugar a una conversión particular de los grupos funciones epoxi-amino denominada conversión en el punto gel o  $\alpha_{\text{gel}}$ , manifestándose como un estado en el cual la viscosidad se vuelve infinita, aumenta el módulo elástico y se presenta en el medio una fracción insoluble denominada gel. La fracción soluble o sol desaparece a una conversión total de los grupos funcionales en formulaciones estequiométricas.

Considerando el trabajo sobre la gelificación de Flory [25] y Stockmayer [26] se concluye que la conversión crítica de gelificación es independiente de la temperatura y sólo depende de la naturaleza del sistema epoxi-amina. Por tanto, la conversión en el punto de gel en un determinado sistema varía según la funcionalidad de los constituyentes y de su estequiometría, como lo expresa la ecuación 2.6.

$$\alpha_{gel} = \left[ \frac{1}{(f_e - 1)(f_a - 1)r} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

Donde  $f_e$  y  $f_a$  son las funcionalidades de los componentes epoxi y amino, respectivamente, y  $r$  es la relación estequiométrica entre hidrógenos activos de los grupos amino y los grupos epoxi presentes en la mezcla inicial.

Al comenzar la reacción de curado la mezcla es un medio fluido y la cinética de las reacciones está controlada por la concentración de los reactivos (control químico). A medida que avanza la reacción, la formación de cadenas ramificadas hace que se alcance un punto crítico, que es el punto de gel, en el cual se forma una red tridimensional infinita. A medida que disminuye la diferencia entre la temperatura de curado y la temperatura de transición vítrea del sistema en reacción las reacciones empiezan a estar controladas por difusión, debido a que la movilidad molecular disminuye bruscamente. La vitrificación es la transformación a partir de un estado fluido-gomoso a un estado sólido, que se produce cuando la temperatura de transición vítrea de la mezcla reactiva,  $T_g$ , se iguala a la temperatura de curado. Por lo tanto, el tiempo de vitrificación de un sistema a una determinada temperatura, es el tiempo al cual la  $T_g$  del sistema se iguala a la temperatura de curado. Posteriormente la  $T_g$  del sistema supera a la temperatura de curado. Después de la vitrificación se requiere una mayor temperatura para que se den reacciones químicas y la reacción pueda continuar. Por tanto, para alcanzar grados de conversión altos es habitual realizar un tratamiento térmico a unos 20-30 °C por encima de la temperatura de transición vítrea del sistema a conversión infinita, denominado post-curado [27].

Las resinas epoxi tienen un rango muy amplio de aplicaciones, fundamentalmente porque se pueden formular para que el material curado tenga unas propiedades específicas y adecuadas para la aplicación deseada, ya que las propiedades dependen mucho de las condiciones de curado y del tipo de resina, caracterizándose generalmente estos materiales por su alta dureza y resistencia, baja contracción al curar, alta adhesión a diversos sustratos, buena resistencia a los álcalis, excelentes propiedades de aislamiento eléctrico, resistencia remarcable a la corrosión, posibilidad de curado en un amplio intervalo de temperaturas y versatilidad en la formulación. Debido a estas



propiedades se las aplica principalmente en recubrimientos protectores, adhesivos, composiciones de moldeo, pavimentos, microelectrónica y materiales compuestos. Como materiales compuestos se las emplea en circuitos impresos, laminados, industria aeronáutica y espacial empleándose como refuerzo fibras de carbono, vidrio, boro, etc.

Sin embargo, la típica estructura entrecruzada que les brinda las propiedades mencionadas es, al mismo tiempo, responsable de su inherente fragilidad y poca resistencia a la propagación de grietas, que representa el principal inconveniente que limita su mayor crecimiento en aplicaciones de ingeniería. Por esta razón, son muchas las investigaciones que se están realizando centrando su atención en aumentar la tenacidad a fractura de las matrices tipo epoxi a través de la adición de polímeros termoplásticos, cauchos, o partículas de mayor módulo que la matriz, como por ejemplo silicatos laminares.

### **Seguimiento del proceso de curado de resinas epoxi.**

Tradicionalmente, una de las técnicas más comúnmente empleadas para el seguimiento de las reacciones de polimerización en sistemas de tipo epoxi ha sido la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). La concentración de los grupos epoxi presentes en el sistema epoxi en cualquier instante de la reacción de curado puede obtenerse mediante espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier mediante la obtención del valor de absorbancia asociado a bandas de absorción infrarroja específicas del grupo oxirano [28,29]. Este estudio puede llevarse a cabo tanto en la región del infrarrojo medio como en la del infrarrojo cercano y se basa en la evolución de la absorbancia de algunos grupos reactivos en función del tiempo, típicamente de los anillos oxirano del DGEBA y de los grupos amino del agente endurecedor, que reflejan la reacción de curado del sistema. A partir de los cambios en el área de estas bandas es posible calcular el grado de la reacción de curado, generalmente en términos de la conversión de los grupos epoxi, aplicando ecuaciones del tipo 2.7:

$$\alpha_{\text{epoxy}} = \frac{A_{E,0}/A_{R,0} - A_{E,t}/A_{R,t}}{A_{E,0}/A_{R,0}} \quad (2.7)$$

donde  $A_{E,0}$  y  $A_{R,0}$  se refieren a las áreas iniciales (a tiempo de curado,  $t=0$ ) de la banda de la epoxi y de una banda de referencia (que no varía durante el proceso de curado),

respectivamente, y  $A_{E,t}$  and  $A_{R,t}$  se refieren a los valores correspondientes a un tiempo de curado  $t$ . Como se se mencionó en la introducción, la principal desventaja del uso de la espectroscopía infrarroja y otros métodos tradicionales como la calorimetría diferencial de barrido, DSC, para realizar el seguimiento del curado de estos sistemas es su falta de sensibilidad cuando se alcanzan niveles elevados de entrecruzamiento o altos grados de conversión, además de brindar información de todo el sistema sin dar información específica del curado en las interfases de los materiales compuestos. Por estos motivos, es necesario el empleo de técnicas que ofrezcan información complementaria a las anteriores, permitiendo seguir el curado a altos niveles de conversión y no sólo a nivel global, sino en regiones específicas tales como las interfases del material compuesto. En este sentido, la espectroscopía de fluorescencia ha demostrado ser un método adecuado para realizar seguimientos “in situ” y de forma no destructiva del proceso de curado en sistemas poliméricos o multicomponentes [28,30-36]. Este método se basa en la detección de cambios en la emisión de una molécula fluorescente en función del tiempo, que normalmente es muy sensible a los cambios físico-químicos que ocurren en su entorno más inmediato. En el caso de los materiales compuestos, si la molécula fluorescente está anclada químicamente a las interfases se podrían realizar seguimientos de procesos de curado en estas regiones específicas.

### **2.3.- TIPOS DE MATERIALES NANO-COMPUESTOS BASADOS EN EL SISTEMA POLÍMERO-SILICATO LAMINAR**

La obtención de los materiales compuestos laminares se logra mediante la intercalación de un polímero o un monómero polimerizable entre las láminas estructurales del relleno inorgánico correspondiente. En particular, el polímero que se utiliza es un termoestable de tipo epoxi. En general, se ha mostrado que las propiedades de un material nanocompuesto dependen en gran medida de la forma en la cual se encuentran dispersas las nanopartículas, en el presente trabajo nanoláminas de caolín, en la matriz polimérica [7]. Los materiales compuestos poliméricos reforzados con partículas laminares pueden clasificarse en tres tipos desde el punto de vista morfológico, dependiendo del grado de separación y/o dispersión de las láminas de relleno en la matriz polimérica: a) microcompuestos ó materiales compuestos convencionales, b) nanocompuestos intercalados y c) nanocompuestos exfoliados [1,10]. En la figura 2.9 se muestra un

esquema ilustrativo de estos tres tipos de materiales y a continuación se explican las características de cada uno de ellos.

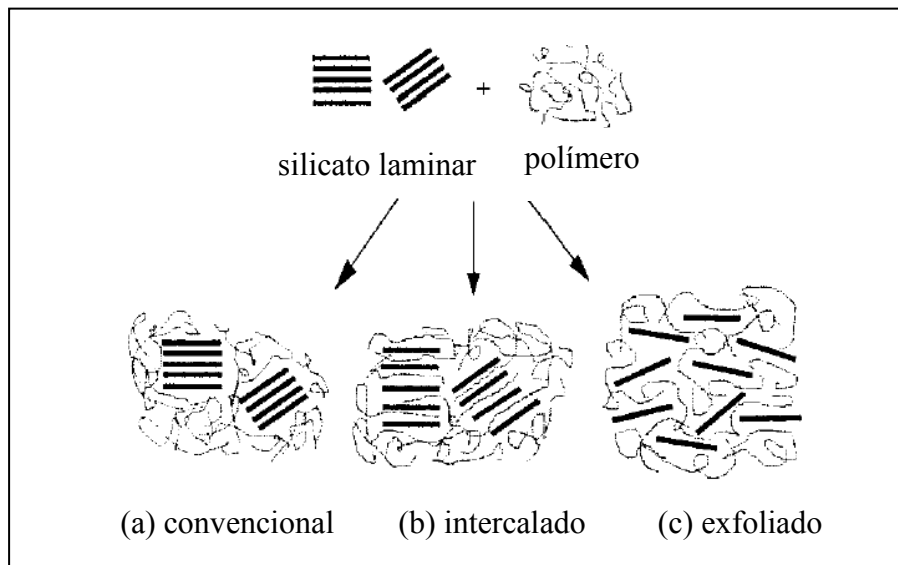


Figura 2.9.- Tipos de materiales compuestos basados en el sistema polímero-silicato laminar, en función del grado de dispersión del relleno en la matriz polimérica [1].

a) Microcompuestos o materiales compuestos convencionales.- En este caso el polímero no puede intercalarse entre las láminas del silicato y por tanto las partículas de arcilla actúan como micropartículas (figura 2.9 (a)). Esto se debe a que el relleno y el polímero exhiben solo una compatibilidad parcial, el polímero no penetra entre las láminas por lo que el espaciado interlaminar del relleno inorgánico no varía. En este caso el silicato laminar persiste en forma de micro-agregados que, por lo general, no están homogéneamente distribuidos en la matriz polimérica. En este tipo de materiales el silicato laminar se utiliza a menudo como un relleno económico para polímeros y actúa simplemente como una carga barata que no ofrece un gran aumento en la durabilidad del polímero u otras propiedades.

b) Nanocompuestos Intercalados.- En este caso una o más cadenas poliméricas están intercaladas entre las láminas del silicato, resultando una morfología multi-lámina, en la cual las láminas están separadas una distancia fija alternándose con el polímero (figura 2.9 (b)). En estos materiales se conserva la estructura ordenada de las partículas laminares y aunque el espaciado interlaminar del silicato aumenta respecto a su valor inicial, lo hace de forma limitada. En este caso se ha encontrado que las láminas actúan reforzando el polímero, sin embargo este refuerzo no es el óptimo. Este tipo de

nanocompuestos, en el caso de emplear polímeros curables de tipo epoxi, suelen obtenerse cuando las velocidades de curado de la resina epoxi dentro y fuera del espacio interlaminar son similares.

c) Nanocompuestos Exfoliados.- Se forman cuando las láminas de silicato se encuentran completa y uniformemente dispersas en la matriz polimérica con una orientación al azar (figura 2.9 (c)). En este caso, las láminas de arcilla se encuentran lo suficientemente separadas y orientadas al azar para maximizar las interacciones polímero-arcilla, ya que la superficie de cada nanolámina está completamente disponible para interaccionar con la matriz polimérica. De esta manera, empleando una cantidad de relleno bastante baja, menos del 2% en peso, se consigue una mejora significativa en las propiedades mecánicas, de barrera, estabilidad térmica y química, etc. del nanocompuesto respecto a las propiedades de la matriz sin relleno. Por este motivo, este tipo de nanocompuesto es el que presenta un mayor interés desde un punto de vista científico, tecnológico y aplicado. Generalmente en los nanocompuestos exfoliados la reacción de curado de la resina epoxi dentro del espacio interlaminar de la arcilla es más rápida que el curado fuera de él, lo que provoca que las láminas del refuerzo se separen mientras ocurre el entrecruzamiento y permite que penetren más componentes de la resina en las galerías de la arcilla [10].

No obstante, hay que destacar que la mayoría de los materiales nanocompuestos laminares presentan morfologías intermedias a las categorías anteriormente descritas y por ello existe gran dificultad para entender y encontrar las relaciones fundamentales entre la estructura y las propiedades finales de estos materiales. Adicionalmente existe una morfología intermedia entre la intercalación y la exfoliación denominada **exfoliación parcial**, asociada a aquella estructura que presenta láminas exfoliadas dispersas y pequeños agregados de láminas intercaladas [7].

## 2.4.- FACTORES QUE AFECTAN A LA MORFOLOGÍA DE LOS NANOCOMPUESTOS EPOXI-SILICATO LAMINAR

Durante la síntesis de materiales nanocompuestos basados en matrices tipo epoxi rellenas con silicatos laminares se deben considerar múltiples factores que influirán en su morfología y consecuentemente en las propiedades finales de dichos sistemas. A continuación se indican algunos de ellos:

- a) La elección del agente compatibilizador.- Se ha demostrado que la interacción entre la arcilla y la matriz aumentará si los agentes empleados para compatibilizar la arcilla (generalmente surfactantes) con la matriz polimérica contienen grupos funcionales que puedan reaccionar con el monómero epoxídico o con el agente endurecedor, catalizando el proceso de polimerización dentro de las galerías del refuerzo laminar [7,12,37-41] y promoviendo la exfoliación de la arcilla en la matriz polimérica así como una buena resistencia interfacial entre las superficies del refuerzo inorgánico y la matriz polimérica [42]. También se deben considerar otros factores como por ejemplo la longitud de sus cadenas. En general, cuanto mayor sea la longitud de la cadena del surfactante y la densidad de carga de la arcilla, mayor será la distancia de separación de las nanoláminas de arcilla [2]. También se debe considerar la estabilidad térmica del surfactante para evitar que en procesos posteriores al tratamiento organofílico de la arcilla, en los que se aplica mayor temperatura, ésta vuelva a su estado hidrofílico inicial [3] o se den reacciones adversas entre los productos de la degradación de los surfactantes y los componentes del sistema epoxi-amina que desfavorezcan la exfoliación laminar [43].
- b) Método de mezclado de los componentes del sistema.- A la hora de preparar materiales nanocompuestos basados en sistemas epoxi-silicato laminar, el método empleado para su mezcla constituye un desafío técnico debido a las grandes dimensiones laterales de las láminas de la arcilla y la elevada viscosidad intrínseca de la resina. La aplicación de elevadas fuerzas de cizalla durante el mezclado afecta de forma positiva a la morfología de los materiales nanocompuestos, promoviendo su deslaminación y dispersión homogénea en la matriz polimérica. Estas fuerzas de cizalla se pueden aplicar por ejemplo mediante inmersión en baño de ultrasonidos, extrusión con varios rodillos, molienda mecánica de bolas, etc. [4,10,38,44-49]. También se debe considerar que otros parámetros como ser el tiempo, la temperatura o la velocidad de mezclado influirán a la hora de lograr la morfología final deseada en la preparación de éste tipo de materiales nanocompuestos [10,50].
- c) Concentración de refuerzo.- Se ha publicado que elevadas concentraciones de refuerzo pueden conducir a la formación de aglomerados, incluso en aquellos casos en los que con bajas concentraciones de relleno laminar se haya conseguido la

deslaminación total o parcial del silicato [4,38]. A. Yasmin y col. observaron que la distancia interlaminar en el material final suele disminuir al aumentar la concentración de relleno, lo que puede impedir su exfoliación [45]. Liu y col. [44], han demostrado que el porcentaje relleno influye en su orientación y grado de exfoliación, mientras que otros investigadores han indicado que el silicato laminar podría estar participando en la reacción de polimerización del monómero epoxi [1].

- d) Relación de velocidades de polimerización fuera y dentro de las galerías o láminas.- Varios autores han determinado que un prerequisite importante para el aumento del espaciado interlaminar del relleno es que la velocidad de polimerización fuera de las galerías sea menor que la velocidad de polimerización dentro de las mismas [7,38]. J. Park y S. Jana han publicado que si bien una mayor velocidad de polimerización dentro de las galerías de la arcilla ayuda a su exfoliación, no es un factor determinante a la hora de lograr ésta morfología [51]. Estos investigadores indicaron que el grado de exfoliación laminar está fuertemente determinado por la relación entre el módulo de almacenamiento de las moléculas epoxi reticuladas situadas dentro de las galerías y la viscosidad de las moléculas epoxi reticuladas situadas fuera de las galerías, debiendo aquél superar las fuerzas viscosas del polímero situado fuera de las galerías para que se consiga la exfoliación del relleno inorgánico.
- e) Elección del agente de curado.- La elección del agente de curado que polimerizará el monómero epoxi parece ser determinante en la morfología final del nanocompuesto. Algunos agentes podrían actuar impidiendo la expansión de las láminas del refuerzo y por tanto su deslaminación o podrían catalizar la reacción entre los grupos hidroxilo presentes en el refuerzo modificado y los grupos oxirano del monómero epoxi, impidiendo un curado completo entre el DGEBA y el agente de curado elegido [1].
- f) Otros factores.- La morfología final también dependerá de otros factores como puede ser el tiempo y la temperatura de curado [7,10,52], la masa molecular del polímero,  $M_w$ , [2], la longitud de las cadenas poliméricas [1], la relación de aspecto, tamaño del refuerzo, estructura y capacidad de intercambio catiónico (CEC) de la arcilla [1,10,42,52], etc. Se ha observado en algunos casos que la libertad

conformacional de las cadenas poliméricas que se intercalan en las galerías del silicato laminar desempeña un papel mas crítico que un gran espaciado interlaminar a la hora de promover la intercalación y/o exfoliación de las láminas [42].

## 2.5.- DIFRACCIÓN DE RAYOS X EN MATERIALES COMPUESTOS LAMINARES

La difracción de rayos X es un fenómeno particularmente útil a la hora de estudiar los procesos de intercalación en compuestos laminares pues permite realizar un seguimiento preciso de los cambios que aparecen en la separación entre láminas cuando distintas especies químicas se introducen entre ellas. Por este motivo, a continuación se comentarán algunos aspectos básicos asociados al fundamento de la técnica y a la interpretación de los resultados en los materiales compuestos laminares.

La condición necesaria para que se produzca el fenómeno de difracción viene determinada por la ley de Bragg, expresada en la ecuación 2.8.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (2.8)$$

Donde  $n$  es un número entero,  $\lambda$  la longitud de onda de los rayos X,  $d$  es la distancia entre planos cristalinos y  $\theta$  el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión. A partir de la ecuación 2.8 se puede calcular el espaciado,  $d$ , entre un conjunto de planos adyacentes a partir de la dirección de difracción de los mismos,  $\theta$ , correspondiendo un menor ángulo de reflexión a un mayor espaciado entre los planos cristalográficos.

La difracción de rayos X (DRX) se utiliza habitualmente en el área de los materiales nanocompuestos polímero-silicato laminar pues, a partir de la posición, anchura a media altura e intensidad de la reflexión basal (001) correspondiente a la distancia perpendicular repetitiva de las láminas, permite calcular el espaciado basal entre las láminas de las arcillas así como su grado de ordenamiento. Además, esta técnica se emplea para estudiar la estructura de estos materiales nanocompuestos presentándose las siguientes características en los difractogramas de acuerdo con el tipo de estructura formada [7]:

En mezclas polímero-arcilla en las que no se produce intercalación la reflexión basal de la arcilla no cambia después del mezclado con el polímero. Sin embargo, en sistemas en los que sí se produce la intercalación el aumento del espaciado interlaminar del relleno después de realizar la mezcla con polímero da lugar a una nueva reflexión basal que corresponde a la altura de las galerías expandidas. Por otro lado, la disminución del grado de ordenamiento laminar se refleja en el ensanchamiento y pérdida de intensidad del pico de reflexión correspondiente. Por último, la posible presencia de una estructura exfoliada, en la cual la gran separación laminar debe encontrarse más allá de la resolución del equipo, conduce a la pérdida de intensidad y a la desaparición de la reflexión basal asociada al refuerzo no intercalado.

Se debe tener en cuenta que la ausencia de reflexiones basales en el material compuesto también puede ser debida a la pérdida de ordenamiento entre las láminas de la arcilla. Es por ello que la difracción de rayos X es una técnica adecuada para la medida del espaciado basal de materiales nanocompuestos en los que no se ha producido intercalación o ésta ha ocurrido sin gran separación entre láminas, pero no es recomendable para la caracterización de materiales nanocompuestos desordenados y exfoliados, que no dan picos de difracción. La ausencia de reflexiones basales puede interpretarse mal, ya que factores como el ordenamiento o la concentración del refuerzo pueden influir en los patrones de difracción. Por esta razón, para caracterizar la estructura de los materiales compuestos polímero-arcilla, la difracción de rayos X se emplea de forma complementaria con técnicas microscópicas como la microscopía electrónica de transmisión (TEM) [7,53].

## **2.6.- FOTOFÍSICA**

### **2.6.1.- Fundamentos de la fluorescencia**

Una molécula que posee un grupo fluorescente o fluoróforo (capaz de emitir fluorescencia) se encuentra espontáneamente en equilibrio, lo que implica una ordenación no aleatoria de sus electrones pues se ubican en ciertos orbitales moleculares de energía. En esta situación la molécula se encuentra en su estado fundamental, que es el estado electrónico de menor energía posible para esa molécula. Cuando el fluoróforo absorbe un fotón de una energía determinada cambia la distribución de los electrones, pasando a un estado excitado de mayor energía. La interacción del fluoróforo con el



medio puede hacer variar en cierta medida la geometría de ambos estados y por tanto su energía. Como el estado electrónico excitado es inestable, el sistema, para recuperar su estado más estable puede disipar la energía de excitación mediante diferentes procesos radiativos que involucran la emisión de luz, o procesos no radiativos. Los procesos radiativos incluyen la fluorescencia y la fosforescencia y los no radiativos engloban (a) la relajación al estado fundamental con disipación de calor mediante colisiones moleculares, (b) la relajación térmica a estados de energía intermedia a partir de los cuales emitirá al estado fundamental por vía radiativa o no radiativa y (c) el empleo de la energía absorbida para promover reacciones químicas (fotoquímica). Por otra parte algunos fluoróforos también pueden formar complejos (dímeros) en estado excitado: i) al interaccionar una especie en estado fundamental con otra en estado excitado, formando los denominados excímeros; ii) al interaccionar una especie en estado excitado con otra diferente en estado fundamental, por ejemplo a través de un mecanismo de transferencia de carga, y dando lugar a lo que se denominan exciplexos; iii) al excitarse dímeros formados en estado fundamental y iv) al excitarse complejos de transferencia de carga que se han formado en el estado fundamental.

Los fenómenos de absorción y emisión de luz han sido ampliamente estudiados y se pueden ilustrar fácilmente mediante el diagrama de energías propuestos por Jablonski, mostrado en la figura 2.10, descrito de forma extensa en otros trabajos [54-56]. En este trabajo nos limitaremos a indicar que la desexcitación por emisión de luz desde el nivel  $S_{1,0}$  a cualquiera de los niveles vibracionales del estado fundamental se conoce como **fluorescencia**. Este proceso ocurre típicamente en  $10^{-8}$ s, (tiempo estimado desde que se produce la excitación), aunque el tiempo puede ser variable. Este tiempo es decisivo en la intensidad de la radiación emitida, ya que en la misma escala de tiempos pueden ocurrir otros procesos no radiativos que impliquen la desaparición del estado de inicio ( $S_{1,0}$ ) y por tanto puede disminuir la intensidad de la emisión fluorescente.

En fluorescencia se denomina tiempo de vida al periodo medio de tiempo que un fluoróforo permanece en estado excitado, definiéndose el tiempo de vida radiativo como el tiempo de vida del estado excitado si éste decayera únicamente por emisión de un fotón. Sin embargo, debido a las propiedades de los estados electrónicos, no siempre es posible el tránsito radiativo entre dos estados electrónicos.

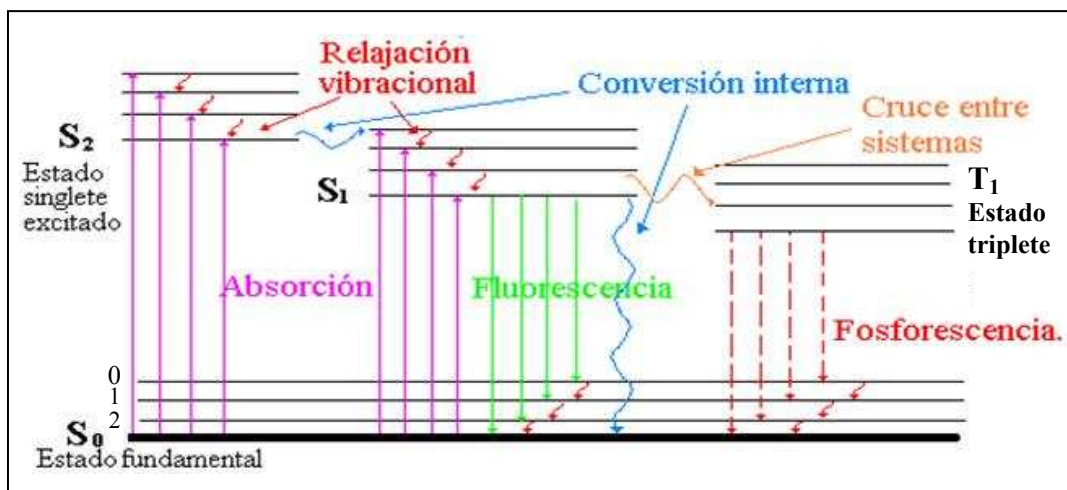


Figura 2.10.- Diagrama de Jablonski

### 2.6.2.- Espectros de fluorescencia

En este trabajo se registraron espectros de emisión y de excitación fluorescente. Ambos se pueden expresar en función de la longitud de onda,  $\lambda$  (nm) o el número de ondas ( $\text{cm}^{-1}$ ). La conversión entre ambas unidades se expresa mediante la ecuación 2.9.

$$I(\nu) = \lambda^2 I(\lambda) \quad (2.9)$$

El espectro de emisión de un fluoróforo es la representación de la intensidad de emisión frente a la energía de la radiación emitida, medida a una longitud de excitación constante. La longitud de onda a la que emite un determinado fluoróforo depende de la diferencia de energías entre la el estado de inicio ( $S_{1,0}$ ) y la del nivel vibracional del estado fundamental que se alcanza después de la desexcitación ( $S_{0,n}$ ).

El espectro de excitación de una molécula fluorescente es la representación de la dependencia de su intensidad de emisión, medida a una longitud de onda de emisión constante, para cada longitud de onda de excitación. La longitud de onda a la que un fluoróforo es capaz de excitarse depende de la diferencia en energías entre el estado fundamental y el estado excitado que se alcanza tras la excitación antes de que ocurran procesos de conversión interna. En la mayoría de los casos no se presentan bandas únicas de excitación, sino dos o más bandas cuya procedencia puede explicarse a partir del diagrama de Jablonski mediante dos procesos que son, la absorción desde el estado

fundamental hasta el segundo estado singlete excitado de alta energía ( $S_2$ ) o la absorción desde el estado fundamental hasta el primer estado singlete excitado ( $S_1$ ).

Mediante el estudio e interpretación exhaustivos de los espectros de fluorescencia se puede conseguir información a escala molecular del entorno en el que el fluoróforo se encuentra inmerso. A continuación se mostrarán algunos detalles que permitan entender esta característica de las especies fluorescentes.

### **2.6.3.- Influencia del medio en la respuesta fluorescente- Relajación del disolvente**

Generalmente el momento dipolar del fluoróforo en estado excitado ( $\mu_e$ ) es mayor que el que posee en el estado fundamental ( $\mu_g$ ) pues, durante el proceso de absorción de luz pueden darse reordenamientos electrónicos. Una vez que se produce la absorción de luz, el nuevo dipolo asociado al estado excitado genera un campo eléctrico capaz de interaccionar con los dipolos de las moléculas del disolvente de manera que pueden reorientarse alrededor del estado excitado estabilizándolo [54]. A medida que aumenta la polaridad del disolvente este efecto se acentúa, siendo la estabilización del estado excitado mayor y la emisión de fluorescencia se desplaza hacia mayores longitudes de onda, es decir, menor energía. Este fenómeno de desplazamiento de la emisión de fluorescencia por efecto de la reorientación de los dipolos del disolvente en torno al dipolo excitado del cromóforo se conoce como “relajación del disolvente”, también denominado “acoplamiento dipolar” y efecto solvatocrómico. El efecto de estabilización producido por el disolvente contribuye a que la emisión de fluorescencia se desplace a menores energías (desplazamiento al rojo). Esta diferencia entre la longitud de onda de absorción y la de emisión es lo que se conoce como desplazamiento de Stokes. Este fenómeno es consecuencia de la pérdida de energía entre la absorción y la emisión de luz y es el resultado de diversos factores como pueden ser factores que incluyen pérdidas energéticas debido a procesos de relajación vibracional, acoplamiento dipolar con el disolvente e interacciones específicas entre el fluoróforo y el disolvente o soluto. El tiempo que conlleva la relajación del disolvente depende de sus propiedades físicas y químicas. Esto implica que en medios rígidos o disolventes vitrificados, la reorientación de los dipolos del disolvente alrededor del fluoróforo será mucho más lenta y por tanto influirá menos en la energía de la emisión de fluorescencia, siendo menor el desplazamiento hacia mayores longitudes de onda. La figura 2.11 [27] muestra un

esquema que ilustra el proceso de relajación del disolvente y el efecto de la polaridad del medio descrito anteriormente.

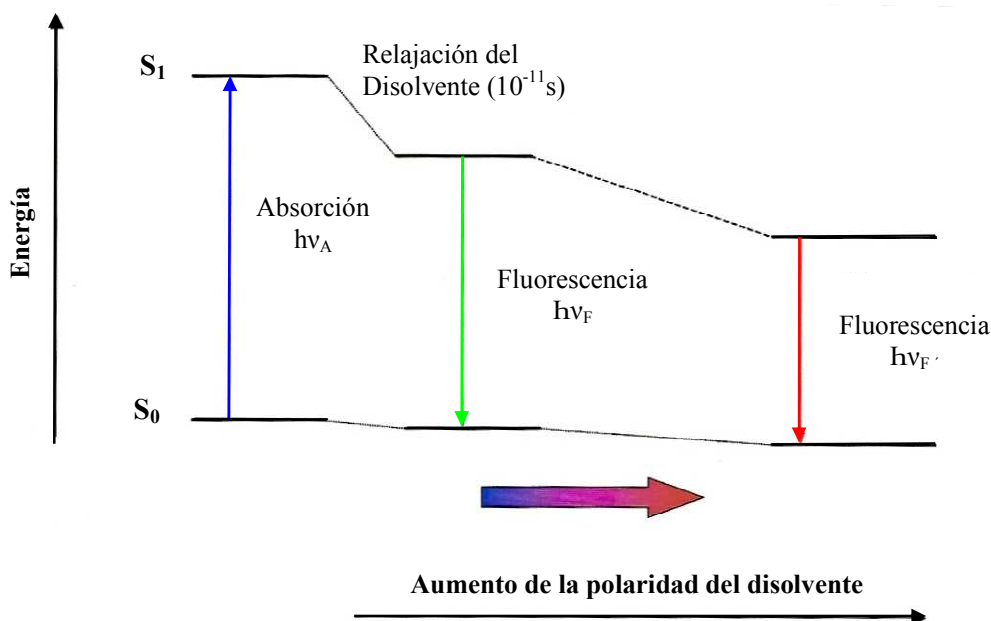


Figura 2.11.- Relajación del disolvente y efecto de la polaridad del disolvente en la emisión de fluorescencia [27].

#### 2.6.4.- Sondas y marcadores fluorescentes

Los fluoróforos pueden clasificarse como sondas o marcadores fluorescentes. Una sonda fluorescente es un fluoróforo disperso físicamente en el medio macroscópicamente homogéneo y cuya emisión fluorescente aporta información referente a las interacciones que ella sufre con el entorno local en que se encuentra inmersa. Por otro lado, se denomina marcador a un fluoróforo que posee grupos funcionales adecuados para reaccionar químicamente con otro grupo funcional del sistema anfitrión en el que se encuentra inmerso, proporcionando también información del entorno local en el que se haya anclado.

El objetivo del empleo de sondas y marcadores fluorescentes en un material compuesto es que los cambios físicos y químicos que se produzcan en el sistema se vean reflejados en cambios en su respuesta luminiscente. Para poder interpretar los resultados de los experimentos de fluorescencia se necesita conocer información referente a la localización de la molécula fluorescente, así como las posibles perturbaciones inducidas

en el anfitrión debido a su presencia. La utilización de sondas o marcadores fluorescentes ofrece una serie de ventajas, destacándose las siguientes:

- ✓ Su elevada sensibilidad ( $10^{-9}\text{M}$ ), que permite emplear concentraciones muy bajas de fluoróforo. Por este motivo, se supone que la estructura del material estudiado, y por ende sus propiedades, no cambian de forma significativa con la introducción en el medio de la molécula fluorescente.
- ✓ Gran sensibilidad a cambios en su entorno, por lo que se pueden emplear para estudiar la evolución de reacciones químicas, accesibilidad de moléculas pequeñas como disolventes, etc.
- ✓ Proporcionan información local (polaridad, rigidez, viscosidad, etc.) y por ello se pueden emplear para obtener información del sitio específico donde se encuentre ubicado el fluoróforo, por ejemplo, las interfases de un material compuesto.
- ✓ Permite el seguimiento de reacciones “in situ” de forma no destructiva y en tiempo real.

En el caso de estudios en sistemas heterogéneos, como los considerados en esta tesis doctoral, se deben tener en cuenta algunas consideraciones importantes a la hora de interpretar los resultados experimentales de fluorescencia cuando se emplean fluoróforos [57]. En sistemas microheterogéneos normalmente la distribución de la sonda no es uniforme y por tanto existirá una distribución múltiple de sitios que provocará que los efectos sean múltiples y se muestren de manera promediada pudiendo ser bastante diferentes en comparación con aquellos que ocurren en sistemas homogéneos. Por otro lado, los cromóforos pueden encontrarse encerrados en la estructura del sistema anfitrión y por ello que sus movimientos estén restringidos en un volumen limitado. En microentornos en los que existen restricciones de movilidad y difusión de la molécula fluorescente, las moléculas pueden estar forzadas a adoptar orientaciones diferentes o conformaciones atípicas de las que adoptarían en medios homogéneos, pudiendo ello influir en la eficiencia de aquellos procesos que requieren la orientación preferencial de los reactivos [56]. Por último, en el caso de la presencia de campos eléctricos locales es necesario tener en cuenta los potenciales eléctricos,

polaridades, constantes dieléctricas efectivas y su influencia en los procesos químicos y fotoquímicos de interés.

### 2.6.5.- Parámetros fotofísicos

Los parámetros fotofísicos que se emplean generalmente en estudios realizados a partir del análisis de la respuesta fluorescente de sondas y marcadores son: a) la longitud de onda de emisión del máximo de intensidad de una banda ( $\lambda_{\text{máx}}$ ); b) el rendimiento cuántico de la fluorescencia ( $\Phi$ ), expresado generalmente como intensidad de fluorescencia; c) el tiempo de vida ( $\tau_F$ ); d) la polarización de la fluorescencia ( $p$ ); e) la anchura a media altura, que es la anchura de la banda de emisión a la mitad de la altura máxima; f) la intensidad integrada ( $I_{\text{int}}$ ), definida como el área bajo la curva del espectro, expresada en la ecuación 2.10; g) relaciones de intensidades a dos valores de longitud de onda del espectro de emisión y h) el primer momento de la banda de emisión,  $\langle \nu \rangle$ , que representa la energía promedio de la emisión global de la molécula fluorescente empleada, y se expresa en la ecuación 2.11 [33].

$$\langle I \rangle_{\text{int}} = \int I(\nu) d\nu \quad (2.10)$$

$$\langle \nu \rangle = \frac{\sum I(\nu_i) \cdot \nu_i}{\sum I(\nu_i)} \quad (2.11)$$

En la ecuación 2.11,  $I(\nu_i)$  es la intensidad de fluorescencia a un número de onda de emisión  $\nu_i$ . Por tanto, la variación del parámetro  $\langle \nu \rangle$  representa el desplazamiento promedio de las bandas de emisión.

J.González-Benito y col. han optimizado la utilización del parámetro  $\langle \nu \rangle$  [33], empleándolo satisfactoriamente con varios fines como ser el seguimiento de procesos de curado en materiales compuestos [30,31] y mezclas de polímeros [28,32], seguimientos del proceso de absorción de agua en polímeros e interfases de materiales compuestos [35,36,58], determinación de relajaciones térmicas en polímeros e interfases [59,60], etc.

### 2.6.6.- Isotiocianato de fluoresceína (FITC)

En este trabajo de investigación se empleó la respuesta fluorescente del isotiocianato de fluoresceína, empleando como técnica de caracterización la espectroscopía de fluorescencia de estado estacionario, para analizar por un lado la sensibilidad de este fluoróforo a cambios en su microentorno cuando actúa como marcador de los derivados de caolín, C-DMSO, C-MeOH y C-EDA, obtenidos en cada etapa de la modificación de relleno, y al mismo tiempo complementar la caracterización de estos derivados realizada mediante DRX y FTIR. Por otro lado, se empleó para realizar el seguimiento del proceso de curado en todo el sistema compuesto (cuando el FITC se encuentra químicamente unido a la matriz polimérica) o en la interfase (cuando el FITC se encuentra químicamente unido a la superficie del refuerzo).

El FITC es una molécula fluorescente derivada de la fluoresceína y su estructura molecular es similar a la de ésta [61]. Como la fluoresceína es una molécula compleja en el sentido de que exhibe varias formas protolíticas al variar el pH del medio, es razonable pensar también en la existencia de varias especies protolíticas de FITC en función del pH del medio, cuyas estructuras se muestran en la figura 2.12 [62]. En solución acuosa el FITC presenta cuatro especies prototrópicas que se pueden dividir en catiónicas, neutras, aniónicas y dianiónicas [62]. Por razones obvias el catión y el dianión no co-existen en medios ácidos ni básicos. Las especies A, B, C y D son las especies neutras de FITC donde A y B son isómeros. Estas especies se pueden obtener en forma de sólidos tales como la lactona (A, B), p-quinoide (C) o zwitterion (D) [63]. Las dos especies aniónicas, F y G tienen la carga negativa en el hidroxilo del anillo fenólico o en el grupo carboxilato, respectivamente. Se supone que las especies A, C, D y E coexisten en un rango de pH de 1-10, pero que sus concentraciones son distintas en función del pH. Es de esperar por tanto que el rendimiento cuántico del FITC dependa de del pH pues la fluorescencia dependerá de la especie predominante en el equilibrio [64], es decir, rendimientos cuánticos de fluorescencia de sus especies protolíticas no son los mismos al mismo pH. Según un estudio publicado por Sjöback y col. referente al comportamiento fotofísico de la fluoresceína, la especie dianiónica posee un rendimiento cuántico de 0,93, que es mayor al de las otras especies, como por ejemplo el monoanión, que posee un rendimiento cuántico de 0,37 [65].

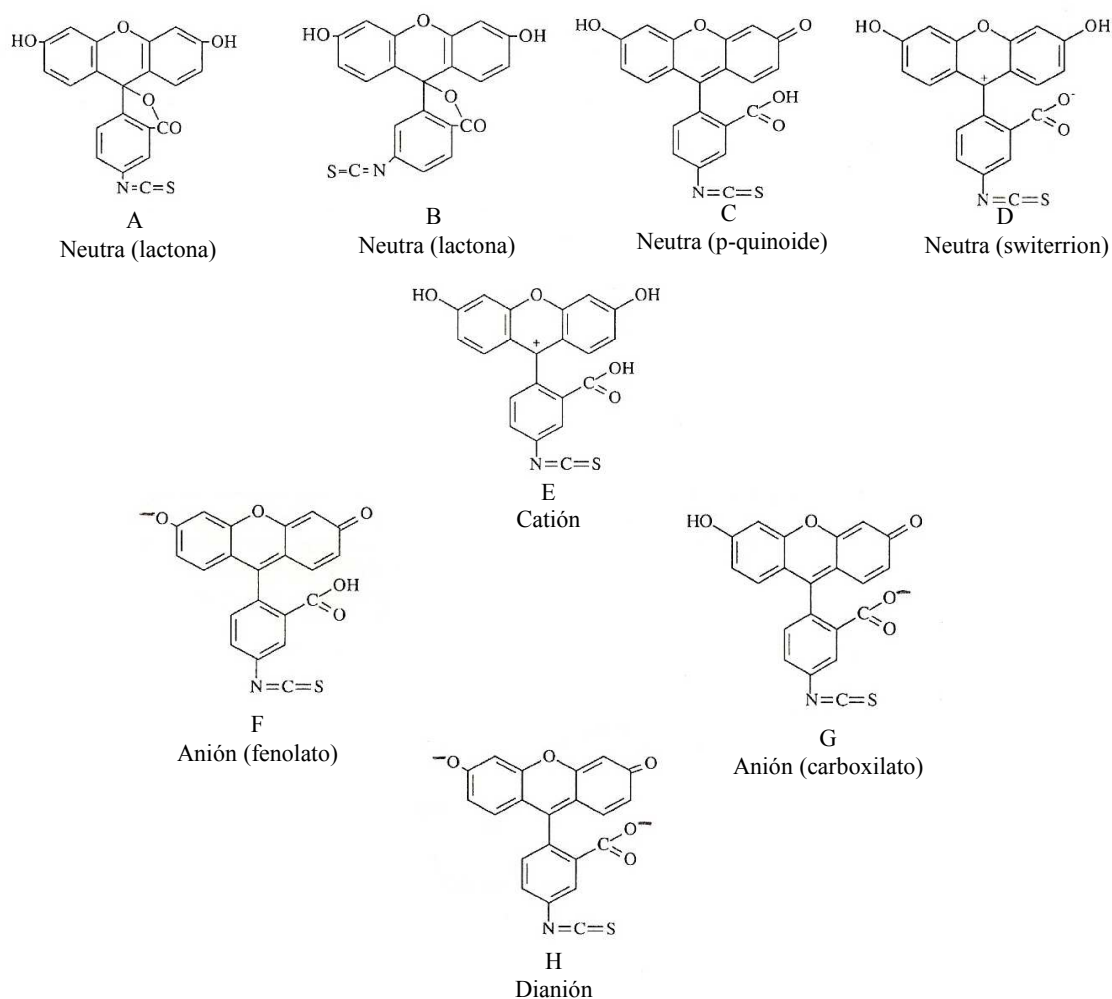


Figura 2.12.- Estructuras químicas de las especies del isotiocianato de fluoresceína [62].

El FITC puede formar derivados estables con silanos que contienen grupos amino primarios a partir de la reacción directa entre un grupo amino y el grupo tioisocianato para formar el grupo estable tiourea, es decir, en estos derivados el FITC está covalentemente ligado al silano mediante un enlace estable tiourea [66,67]. Estos derivados pueden posteriormente anclarse a superficies ricas en grupos hidroxilo, previa hidrólisis del grupo silano y posterior condensación para formar enlaces siloxano. En este trabajo se ha sintetizado el compuesto FITC-APMES producto de la reacción entre el 3- Aminopropildimetiletoxosilano, APMES, y el FITC. Después este compuesto se ha anclado a la superficie de las láminas de caolín, ricas en grupos OH. La formación del enlace estable tiourea entre el FITC y el silano se esquematiza en la figura 2.13 (a). La hidrólisis posterior del grupo silano se muestra en la figura 2.13 (b) y el anclaje por condensación del derivado FITC-APMES hidrolizado a la superficie laminar del caolín se muestra en la figura 2.13 (c).



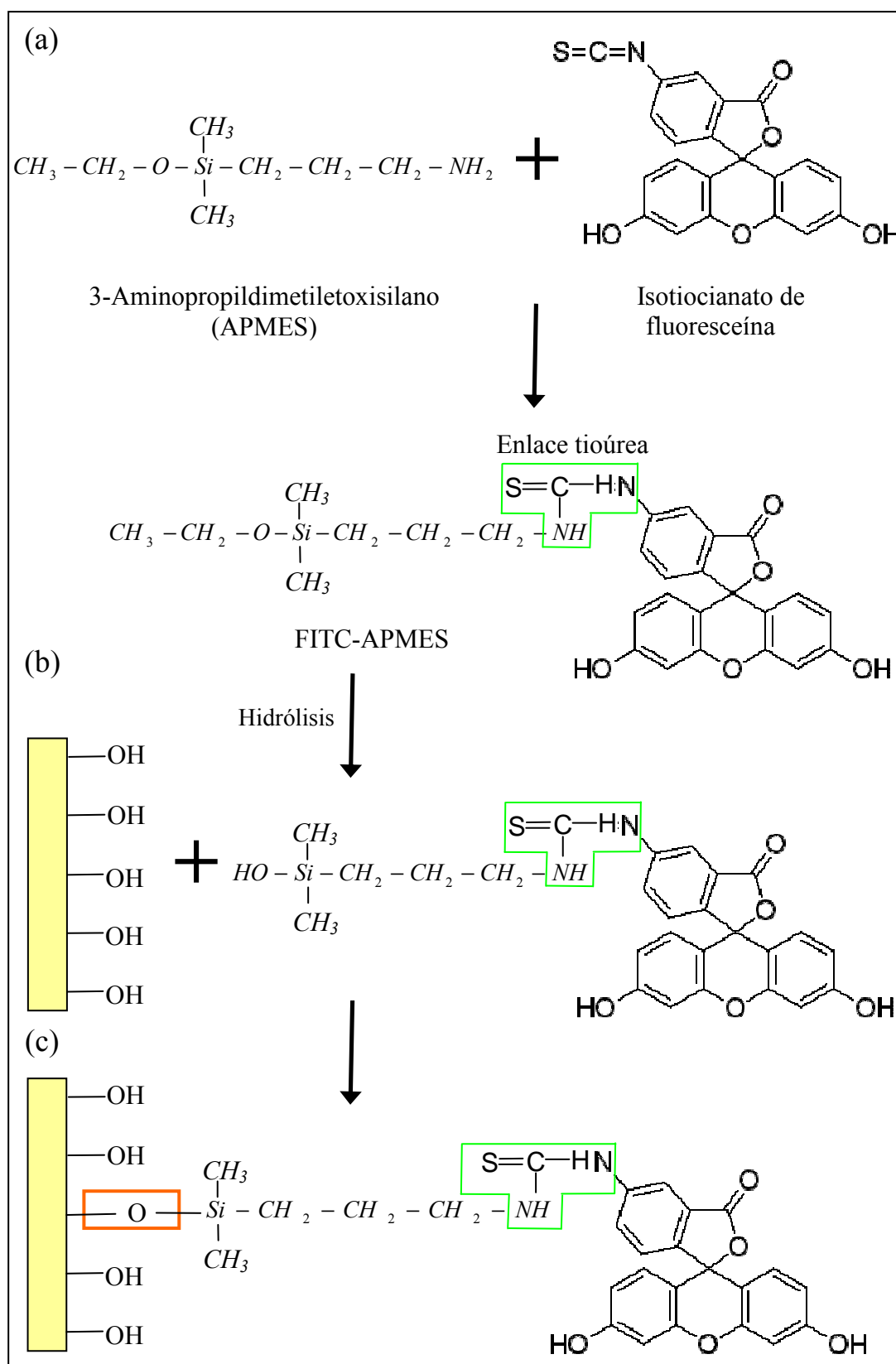


Figura 2.13.- (a) Formación del enlace tioúrea entre el FITC y el APMES, (b) Hidrólisis del derivado FITC-APMES (c) Esquema del anclaje del derivado FITC-APMES hidrolizado a superficies ricas en grupos hidroxilo, como por ejemplo el caolín.

### **2.6.7.- Seguimiento de reacciones de polimerización mediante fluorescencia. Estudios en la matriz y en las interfases**

En el caso particular de las resinas tipo epoxi, el seguimiento de las reacciones de entrecruzamiento, empleando como técnica la fluorescencia en estado estacionario, se basa fundamentalmente en detectar cambios en la respuesta fluorescente de un fluoróforo disperso o anclado (sonda o marcador) en la matriz polimérica, en función del tiempo de reacción. Estos cambios reflejarán los cambios fisico-químicos que experimenta el entorno del fluoróforo a medida que avanza el curado de la matriz polimérica. Asimismo, si el fluoróforo actúa como marcador en sitios específicos, tales como las interfases en materiales compuestos, es posible llevar a cabo el seguimiento de la reacción de curado en estas regiones específicas obteniendo por tanto información de sitios muy concretos a escala molecular.

Cuando tiene lugar una reacción de curado, considerando que en este proceso el polímero actúa como disolvente de la sonda o marcador, existen dos factores fundamentales que se deben tener en cuenta a la hora de evaluar los cambios que se producen en la emisión de fluorescencia del fluoróforo en función del tiempo de reacción:

a) La polaridad del medio.- En el caso de sistemas diepoxi-diamina, como el del presente trabajo, a medida que progresa la reacción, los anillos oxirano se abren produciendo grupos hidroxilo. Por esta razón la polaridad del medio cambia a medida que progresa la reacción y por ende cambia el entorno local del fluoróforo. Un aumento de la polaridad del medio, debido al aumento progresivo de grupos hidroxilo en el medio, se traduciría en una mejora del acoplamiento dipolar con el disolvente [54], provocando que la banda de emisión se desplace hacia menores energías (a mayores longitudes de onda), es decir, hacia el rojo.

b) La viscosidad o rigidez del medio.- Un aumento en la viscosidad del medio implica una disminución del número de procesos no radiativos mediante los cuales el estado excitado del fluoróforo libera energía. En consecuencia, aumenta el rendimiento cuántico de fluorescencia, y por ende la intensidad de fluorescencia [54]. Por otra parte, en una reacción de curado cuando se alcanza la gelificación y vitrificación del sistema se produce un cambio muy importante en la rigidez del medio. Este aumento en la

viscosidad/rigidez del sistema dificulta el acoplamiento dipolar con el medio en el cual está inmerso el fluoróforo [68,69], provocando que la emisión de fluorescencia se desplace hacia mayores energías (a menores longitudes de onda), es decir, hacia el azul.

Ambos factores afectarán la respuesta fluorescente del fluoróforo inmerso en los sistemas diepoxi-diamina en estudio y los resultados deben interpretarse como el resultado del balance entre ambos factores.

Respecto a la reacción de post-curado de estos sistemas, se debe considerar la temperatura como un factor determinante a la hora de interpretar los resultados de fluorescencia, ya que podría tener varios efectos en la fluorescencia del fluoróforo. Considerando que la temperatura de post-curado es por lo general considerablemente mayor que la temperatura de curado, se presenta un aumento del número de procesos no-radiativos de desactivación energética [54,68]. Este fenómeno implica una disminución del rendimiento cuántico de fluorescencia y en consecuencia de la intensidad fluorescente. Por otro lado, la mayor temperatura empleada en el post-curado podría favorecer la relajación del solvente y por tanto el acoplamiento dipolar con el estado excitado del fluoróforo. Además, un aumento de la temperatura podría conducir a un aumento de los niveles vibracionales superiores del estado electrónico fundamental de fluoróforo lo que se traduciría en desplazamientos hacia menores energías (mayores longitudes de onda), es decir, hacia el rojo [69].

## **2.7.- COMPORTAMIENTO TÉRMICO DINÁMICO-MECÁNICO DE LOS POLÍMEROS**

Debido al carácter viscoelástico de los polímeros, cuando se les impone una pequeña deformación cíclica continuada y si la frecuencia de tensión que produce la deformación es muy alta o la temperatura es baja, las cadenas poliméricas no tienen tiempo suficiente para relajarse y por tanto se produce una diferencia de fase entre la tensión aplicada al material  $\sigma(t)$  y la deformación que se produce en el mismo  $\gamma(t)$ . Si suponemos que como consecuencia del esfuerzo cíclico aplicado, la deformación inducida varía de forma sinusoidal en el tiempo tendremos que:  $\gamma(t)=\gamma_0\text{sen}(\omega t)$ , donde  $\omega$  es la frecuencia angular, en radianes por segundo que puede transformarse en frecuencia en ciclos de deformación sufridos por el material por unidad de tiempo.

Si se suponen experimentos dinámicos en cizalla simple sobre un sólido elástico, la correspondiente ley de Hook se expresaría como:  $\sigma(t)=E\gamma_0\text{sen}(\omega t)$ , donde  $\sigma(t)$  representa que el esfuerzo de cizalla aplicado varía con el tiempo mientras que E es el módulo de cizalla.

El comportamiento viscoelástico se puede definir como una combinación de comportamientos puramente elásticos o viscosos, por lo que en materiales poliméricos se pueden esperar ángulos de desfase entre  $0^\circ$  (que correspondería a un almacenamiento de energía por un mecanismo elástico) y  $90^\circ$  (que correspondería a una disipación de energía aplicada por un mecanismo viscoso). Por tanto se podría escribir que  $\sigma(t)=\sigma_0\text{sen}(\omega t+\delta)$ , donde  $\delta$  es el ángulo de desfase. Expresión que también puede escribirse como:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \cos \delta \text{sen}(\omega t) + \sigma_0 \text{sen} \delta \cos(\omega t) \quad (2.12)$$

La ecuación 2.12 expresa el esfuerzo en función de dos componentes: una en fase con la deformación y otra desfasada  $90^\circ$ . La relación entre el esfuerzo y deformación se suele expresar habitualmente mediante la expresión:

$$\sigma(t) = \gamma_0 [E'(\omega) \text{sen}(\omega t) + E''(\omega) \cos(\omega t)] \quad (2.13)$$

donde  $E'(\omega)$ , que es la parte real del módulo, se conoce como el módulo de almacenamiento o elástico y mide la cantidad de energía almacenada por el sistema y  $E''(\omega)$ , que es la parte imaginaria del módulo, se conoce como el módulo de pérdidas o viscoso y mide la cantidad de energía disipada por el material. Ambos módulo se expresan mediante las ecuaciones 2.14 y 2.15.

$$E'(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos \delta \quad (2.14)$$

$$E''(\omega) = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \text{sen} \delta \quad (2.15)$$

Ambos módulos se relacionan a través de la tangente del ángulo de desfase, conocida como tangente de pérdidas o factor de pérdidas, que mide la pérdida de energía por ciclo o la fricción interna y se traduce en la ecuación 2.16.

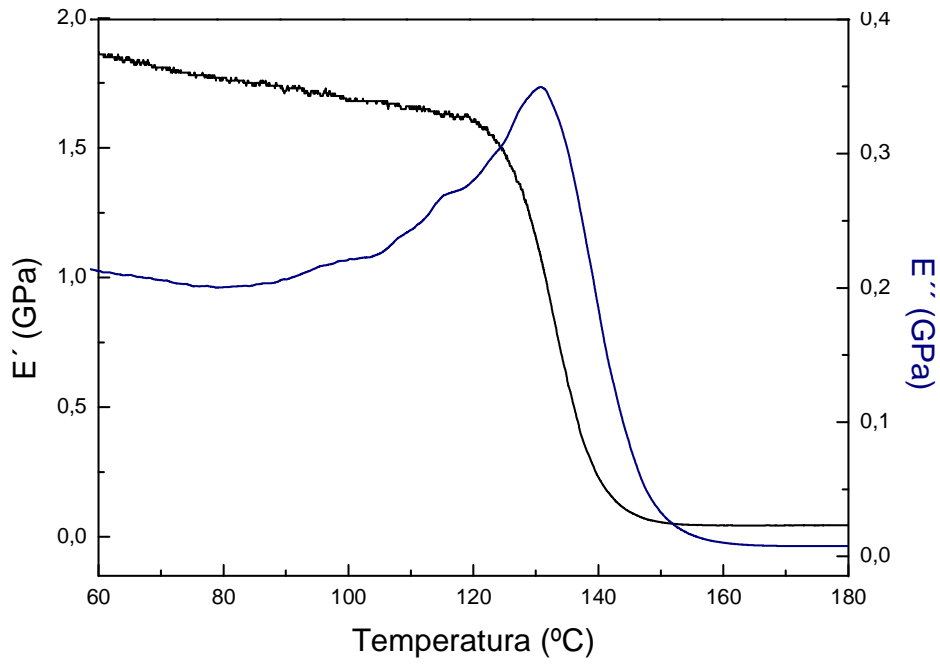
$$\boxed{\tan \delta = \frac{E''(\omega)}{E'(\omega)}} \quad (2.16)$$

La variación de estos tres parámetros viscoelásticos  $E'$ ,  $E''$  y  $\tan \delta$  pueden estudiarse en mediante el “análisis térmico dinámico-mecánico” (DMTA) en función de la temperatura o de la frecuencia. En esta tesis doctoral se analizó la variación de  $E'$ ,  $E''$  y  $\tan \delta$  en función de la temperatura, extrayéndose información directa sobre la importancia de las componentes elástica y viscosa de los materiales compuestos analizados, mediante la obtención experimental del módulo de almacenamiento ( $E'$ ) y del módulo de pérdidas ( $E''$ ).

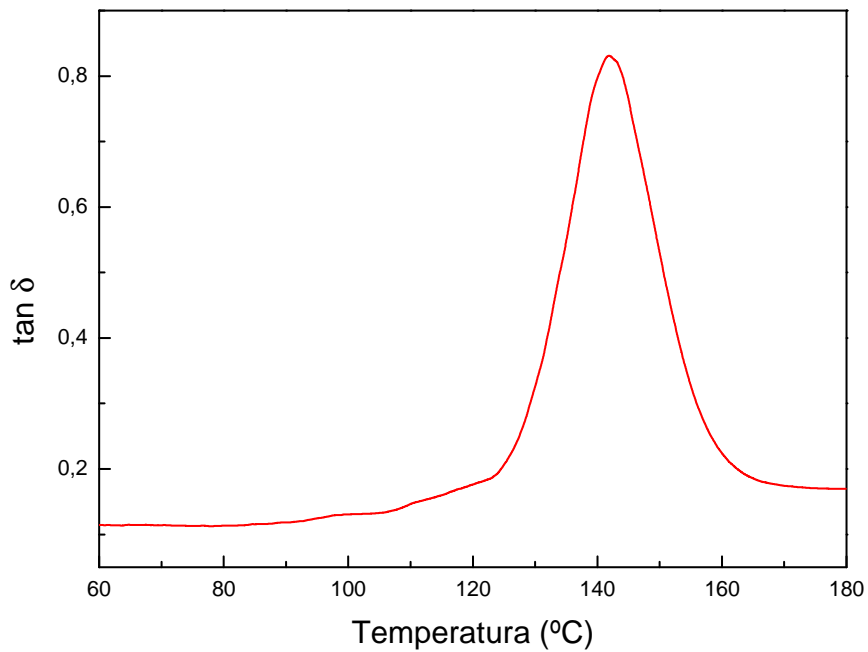
En el caso de experimentos a frecuencia constante en función de la temperatura, el módulo de almacenamiento,  $E'$ , disminuye al aumentar la temperatura, siendo mas acusada esta disminución en las zonas de relajación, en las cuales el módulo de pérdidas,  $E''$ , presenta máximos de intensidad variable, que también se observan al representar la tangente de pérdidas,  $\tan \delta$ , en función de la temperatura. Estos cambios se reflejan en la figura 2.14.

El análisis térmico dinámico-mecánico también puede emplearse para determinar la localización de la  $T_g$  en este tipo de sistemas, aunque esta no es su principal aplicación. Sin embargo, técnicas como la calorimetría diferencial de barrido, más empleadas para determinar la  $T_g$ , no la detectan de forma tan nítida como esta técnica.

Se pueden seguir dos criterios para determinar la posición de la  $T_g$  en los sistemas estudiados, a partir de los máximos del factor de pérdidas,  $\tan \delta$ , o del módulo de pérdidas,  $G''$  [70], que pueden observarse en la figura 2.14.



(a)



(b)

Figura 2.14.- Evolución de  $E'$ ,  $E''$  y  $\tan \delta$  en función de la temperatura, a frecuencia constante para un material compuesto epoxi-caolín.

La determinación de la  $T_g$  en polímeros amorfos, tales como las resinas epoxi, es muy importante, debido a que a esta temperatura se produce el cambio más importante en sus propiedades: por debajo de la  $T_g$  los movimientos de los segmentos de la cadena están prácticamente “congelados” (estado vítreo), mientras que al llegar a esta temperatura

comienzan los movimientos moleculares de largo alcance, es decir, de un número amplio de segmentos de cadena, lo que tiene una gran influencia en las propiedades del material y, por consiguiente, en sus posibles aplicaciones.

Los factores estructurales que determinan el valor de la Tg de un polímero son: la flexibilidad inherente a la cadena principal, el tamaño o impedimento estérico de las cadenas laterales y las interacciones entre cadenas, estéricas, dipolares, enlaces de hidrógeno, etc. [3]. La introducción de nanopartículas en matrices poliméricas puede ocasionar cambios en el valor de la Tg de la matriz, dependiendo de la intensidad de las interacciones específicas entre el polímero y las nanopartículas [4].

## **2.8.- COMPORTAMIENTO DIELECTRICO DE LOS POLÍMEROS**

Los polímeros generalmente son materiales muy poco conductores de la electricidad y pueden ser considerados como aislantes. La aplicación de un campo eléctrico a un polímero puede conducir a la polarización del mismo, que es un efecto superficial, pero si el polímero contiene grupos que pueden actuar como dipolos permanentes, entonces el campo eléctrico aplicado ocasionará el alineamiento de estos dipolos en la dirección del campo aplicado. Una vez que cesa la aplicación del campo eléctrico, los dipolos se pueden relajar nuevamente en una orientación al azar, pero debido a la resistencia de fricción experimentada por los grupos del polímero éste proceso no será instantáneo. El proceso de desorden se puede caracterizar mediante el tiempo de relajación y para su medición es más conveniente aplicar a la muestra un voltaje variable sinusoidal y estudiar la polarización dipolar bajo condiciones de estado estacionario [71].

El comportamiento dieléctrico de los materiales poliméricos se estudia mediante la técnica denominada espectroscopía de relajación dieléctrica o DRS, por sus siglas en inglés (dielectric relaxation spectroscopy), que se agrupa dentro de las técnicas de relajación más comunes para el estudio de la dinámica molecular de sistemas poliméricos. Esta técnica se basa en la aplicación de un pequeño campo eléctrico alternante a la muestra y se mide el desplazamiento de la carga eléctrica  $Q$  siguiendo la corriente o intensidad eléctrica,  $i$  ( $=dQ/dt$ ). La permitividad dieléctrica compleja,  $\epsilon^*$  puede medirse a partir del cambio en la amplitud y puede determinarse el desfase entre el voltaje aplicado y la corriente resultante. De esta manera, la permitividad dieléctrica

del material  $\epsilon^*$  puede dividirse en dos componentes que son, la constante dieléctrica (almacenamiento),  $\epsilon'$ , y la pérdida dieléctrica (pérdidas),  $\epsilon''$ .

Los parámetros  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$  pueden estudiarse en función de la frecuencia angular,  $\omega$ , a temperatura constante, o en función de la temperatura, a frecuencia constante. En este trabajo se han realizado experimentos en función de la frecuencia, a temperatura constante, aunque se han realizado experimentos a distintas temperaturas. En los experimentos en función de la frecuencia, en la región de frecuencias donde exista una relajación,  $\epsilon'$  disminuirá tal y como se muestra en la figura 2.15. Cuando el factor de pérdidas dieléctricas es medido a una frecuencia característica,  $\omega_{\max}$ , y a una temperatura dada, éste debe tener un valor máximo cuando ocurre una relajación y se puede obtener el tiempo de relajación dipolar, mediante la ecuación 2.17:

$$\tau = \frac{1}{\omega_{\max}} \quad (2.17)$$

La ecuación 2.17 relaciona el tiempo de relajación dieléctrica,  $\tau$ , con la frecuencia de trabajo,  $f$ , y también puede expresarse de la siguiente forma:

$$\tau = \frac{1}{2\pi f_{\max}} \quad (2.18)$$

Donde  $f_{\max}$  es la frecuencia a la cual se observa el máximo en las curvas de pérdidas dieléctricas.

A frecuencias mayores que  $\omega_{\max}$ , los dipolos no pueden moverse lo suficientemente rápido para seguir el campo alternante, por tanto  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$  son bajas. Cuando la frecuencia es menor que  $\omega_{\max}$  los dipolos permanentes pueden seguir el campo muy de cerca y por ello  $\epsilon'$  es alta, debido a que los dipolos se alinean fácilmente con cada cambio en la polaridad, por otra parte,  $\epsilon''$  es nuevamente baja debido a que ahora el voltaje y la corriente están desfasados aproximadamente  $90^\circ$ .



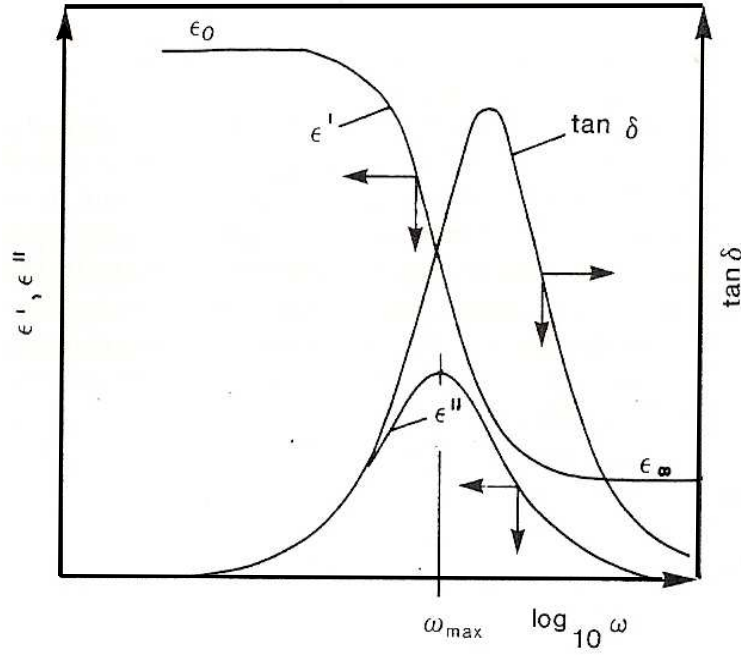


Figura 2.15.- Evolución de los factores de almacenamiento,  $\epsilon'$ , de pérdidas,  $\epsilon''$ , y de la tangente de pérdidas dieléctricas,  $\tan \delta$ , en función de  $\omega$  [71].

Los procesos de relajación dieléctrica pueden describirse mediante las siguientes relaciones, conocidas como ecuaciones de Debye.

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_0 + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (2.19)$$

$$\epsilon''(\omega) = \omega \tau + \frac{(\epsilon_0 - \epsilon_\infty)}{(1 + \omega^2 \tau^2)} \quad (2.20)$$

La relación entre  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$  se conoce como la tangente de pérdidas dieléctricas y se define mediante la ecuación 2.21:

$$\tan \delta_D = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (2.21)$$

Los grupos dipolares en las cadenas poliméricas pueden no ser capaces de relajarse al mismo tiempo debido a las restricciones estéricas variables que pueden experimentar y que vienen impuestas por su entorno. Esto puede estar ocasionado por el

empaquetamiento desordenado de las cadenas en la fase vítrea y una distribución al azar del volumen libre disponible. Ello produce una distribución de tiempos de relajación para un proceso determinado, lo cual ensancha el pico de pérdidas dieléctricas. Cada uno de los tiempos de relajación de esta distribución caracteriza la cinética de despolarización de los diferentes grupos de dipolos existentes en el sistema polimérico. Por lo tanto, cuanta más movilidad tenga un grupo dipolar, más fácil será para él seguir el campo eléctrico aplicado hasta frecuencias elevadas, mientras que a menor movilidad, estos grupos podrán orientarse solo a las menores frecuencias.

Las relajaciones secundarias en polímeros tienen lugar en el estado vítreo, por debajo de la  $T_g$ , involucrando un pequeño número de movimientos asociados a fragmentos de la cadena que, a pesar de la restricción de movimientos existente en dicha región de temperaturas, son capaces de moverse y por tanto orientar los dipolos asociados a ellos en la dirección del campo eléctrico, dando lugar a la respuesta eléctrica correspondiente cuando se elimina el campo externo. Por otro lado, uno de los principales parámetros que caracteriza cualquier proceso de relajación dieléctrico o viscoelástico, es la energía de activación aparente,  $E_{ap}$ . En los procesos secundarios la dependencia de la distribución de los tiempos de relajación con la temperatura puede expresarse mediante una ecuación de tipo Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 \exp \left[ \frac{E_{ap}}{RT} \right] \quad (2.22)$$

donde  $\tau_0$  es una constante correspondiente al tiempo de relajación a una temperatura infinita y  $R$  la constante de los gases. Aplicando logaritmos naturales a esta ecuación se puede obtener una ecuación típica de una línea recta, como muestra la ecuación 2.23. Por lo tanto, representando  $\ln \tau$  frente a  $1/T$  obtendremos una recta de cuya pendiente puede obtenerse la energía de activación de los procesos de relajación dieléctrica asociados a las relajaciones secundarias de los polímeros.

$$\ln \tau = \ln \tau_0 + \frac{E_{ap}}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (2.23)$$

Por otro lado, el proceso de relajación  $\alpha$ , asociado a la  $T_g$  del sistema, es el resultado de movimientos microbrownianos de tipo cooperativo, en el que la dependencia de los tiempos de relajación del proceso con la temperatura se desvía del comportamiento tipo Arrhenius. Por ello si representásemos el  $\ln\tau$  frente al inverso de la temperatura, como en el caso de las relajaciones secundarias, no obtendríamos una línea recta.

Los procesos de relajación dependientes de la frecuencia pueden expresarse también en términos del módulo eléctrico complejo,  $M^*$ , a través de la ecuación 2.24, el cual ayuda a comprender las propiedades de relajación de la matriz polimérica a bajas frecuencias [72].

$$M^* = \frac{1}{\epsilon^*} = \frac{1}{\epsilon' - j\epsilon''} = \frac{\epsilon'}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} + j \frac{\epsilon''}{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} = M' + jM'' \quad (2.24)$$

Donde  $M'$  y  $M''$  constituyen la parte real e imaginaria de  $M^*$ , respectivamente. La representación de la parte imaginaria del módulo eléctrico,  $M''$ , en función de la frecuencia puede revelar relajaciones del polímero (reflejadas en los máximos de las curvas), que no es posible observar mediante la simple representación de las pérdidas dieléctricas,  $\epsilon''$  en función de la frecuencia. Los desplazamientos de los picos de relajación en éstas curvas se relacionan con cambios en la movilidad de los dipolos asociados a dichas relajaciones [72].

## 2.9. FRACTURA EN SISTEMAS POLIMÉRICOS REFORZADOS

### 2.9.1. Tenacidad a fractura: parámetros $K_{IC}$ y $G_{IC}$

Dentro de la mecánica de fractura, la tenacidad a fractura se representa mediante el símbolo  $K_{IC}$  y se define como el valor crítico del factor de intensidad de tensiones en el frente de una grieta necesario para producir el fallo catastrófico bajo carga uniaxial e indica la resistencia del material a la fractura. Por otro lado, la energía necesaria para que se produzca la fractura del material se expresa a través del parámetro  $G_{IC}$ . En ambos casos el subíndice “I” hace referencia a una carga modo I (uniaxial) y “C” hace referencia a crítico. En este trabajo ambos parámetros se obtuvieron a partir de los resultados de ensayos de flexión en tres puntos sobre probetas de los distintos materiales estudiados.

De acuerdo a la Norma D 5045-99 [73], el factor de tensiones crítico,  $K_{IC}$ , se calculó a partir de la ecuación 2.25:

$$K_{IC} = \left( \frac{P_{max}}{BW^{\frac{1}{2}}} \right) \times f(x) \quad (2.25)$$

Donde  $P_{max}$ ,  $B$ ,  $W$ , son la carga máxima alcanzada en el test de fractura, el grosor de la probeta, y el ancho de la probeta, respectivamente. Por otro lado,  $f(x) = f(a/W)$ , es un factor de geometría donde  $a$  es la longitud de la grieta. Este factor  $f(x)$  viene dado por la siguiente ecuación:

$$f(x) = 6x^{\frac{1}{2}} \frac{[1,99 - x(1-x)(2,15 - 3,93x + 2,7x^2)]}{(1+2x)(1-x)^{\frac{3}{2}}} \quad (2.26)$$

El parámetro  $G_{IC}$  fue estimado mediante la ecuación 2.27:

$$G_{IC} = \frac{(1-\nu^2) \times K_{IC}^2}{E} \quad (2.27)$$

Donde  $\nu$  es el coeficiente de Poisson, que se tomó como 0,35 típico de termoestables epoxi [74,75] y  $E$  es el módulo obtenido mediante un test de flexión en tres puntos con la misma velocidad de ensayo empleada para los ensayos de fractura. En este trabajo se ha empleado en lugar del valor de  $E$ , el módulo de indentación,  $Y_{HU}$ , obtenido a partir de ensayos de microdureza, con el objetivo de realizar comparaciones entre los distintos materiales bajo estudio. Para su ensayo, en cada probeta se realiza una entalla central y a partir de ésta se genera una pregrieta. Se debe tener en cuenta que la validez de los valores de  $K_{IC}$  determinados a través del test de tenacidad a fractura depende de la existencia de puntas de grieta agudas en probetas de tamaño adecuado que den lugar a un comportamiento elástico lineal. Es por ello que se deben seguir ciertas directrices a la hora de realizar tanto las entallas como las pregrietas en las probetas que van a ser

ensayadas y deben respetarse algunas condiciones dimensionales en las probetas descritas en la Norma D 5045-99.

### 2.9.2. Flexión en cuatro puntos en probetas con doble grieta

El método de flexión en cuatro puntos en probetas con doble grieta es una herramienta muy útil a la hora de estudiar los mecanismos asociados al crecimiento de grietas y que conducen finalmente al fallo del material en materiales poliméricos modificados en los que se pretende evaluar el efecto del relleno empleado como reforzador de la tenacidad.

Este método, abreviado como DN-4PB por sus siglas en inglés (double-notch four-point-bending method) ha demostrado ser una herramienta efectiva en la determinación de los mecanismos de fallo de sistemas poliméricos modificados [76-81], y fue introducido por primera vez por H.J.Sue y A.F.Yee [82] para comprobar los mecanismos de daño alrededor de una punta de grieta bajo carga.

El método se basa en hacer dos grietas casi idénticas (pregrietas) en el mismo borde de una probeta rectangular. Las dimensiones de la probeta deben respetar las condiciones reflejadas en la figura 2.16 [78].

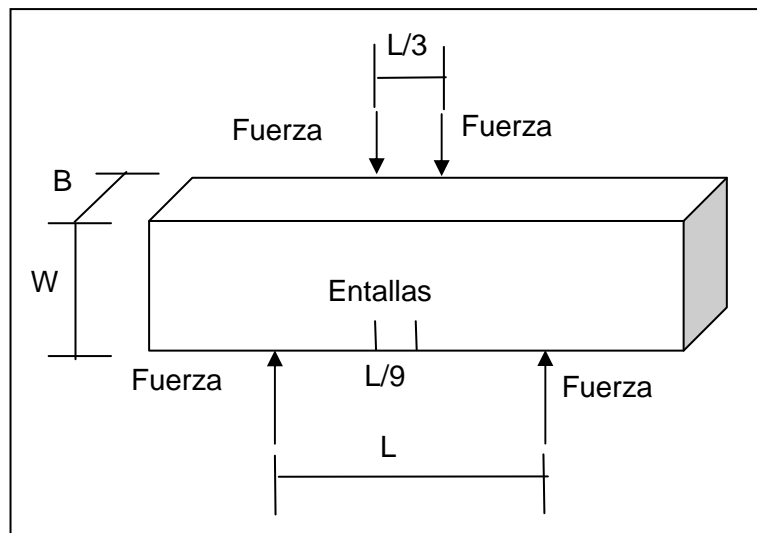


Figura 2.16.- Geometría adecuada para las probetas a ensayar mediante la técnica DN-4PB.

Esta probeta es ensayada mediante flexión en cuatro puntos con las pregrietas posicionadas en el lado de tensión, tal como se observa en la figura 2.17.

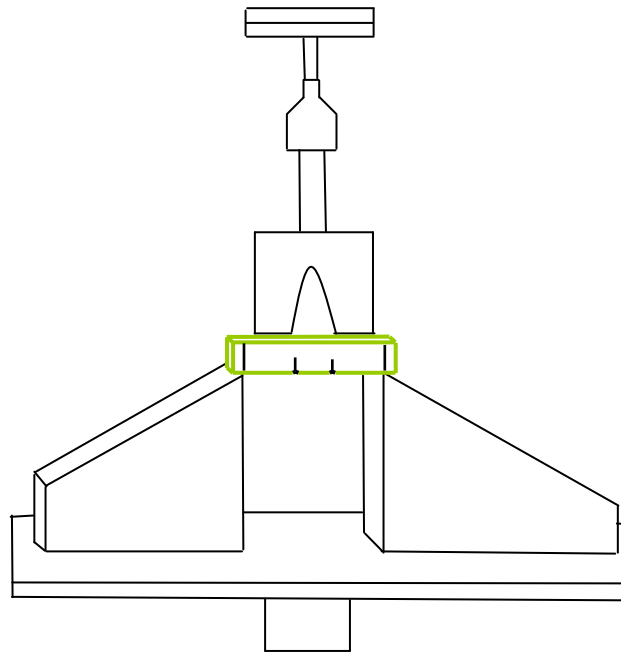


Figura 2.17.- Posición de las probetas en una máquina de ensayos universal Instron, para el ensayo DN-4PB.

La porción de la probeta entre los dos puntos de carga interiores está sujeta a un momento de tensión constante y de esta forma las dos pregrietas experimentan tensiones casi idénticas. Mientras se aplica la carga, se forman zonas plásticas en los frentes de las puntas de grieta. Como ambas pregrietas no son exactamente iguales, una de ellas propagará inestablemente hasta romper la probeta, dejando atrás a la segunda grieta, en cuya punta se habrá desarrollado una zona de procesos casi crítica. Como esta segunda grieta es detenida cuando rompe la probeta, los procesos que se producen en la zona de la punta de grieta, no son destruidos por el proceso anterior y pueden ser estudiados posteriormente. Por lo tanto, una vez realizado el ensayo se obtienen dos regiones de estudio, esquematizadas en la figura 2.18: a) la superficie de fractura del material ensayado, consecuencia del fallo de la primera grieta, que puede examinarse mediante microscopía electrónica de barrido para realizar un análisis fractográfico y b) la grieta subcrítica detenida, (segunda grieta) que puede examinarse previa preparación de la muestra, mediante diversas técnicas microscópicas como ser microscopía óptica, microscopía de luz polarizada, microscopía electrónica de barrido, etc. A partir de la información complementaria obtenida por estas técnicas se pueden determinar los mecanismos de microdeformación que han conducido al fallo del material.

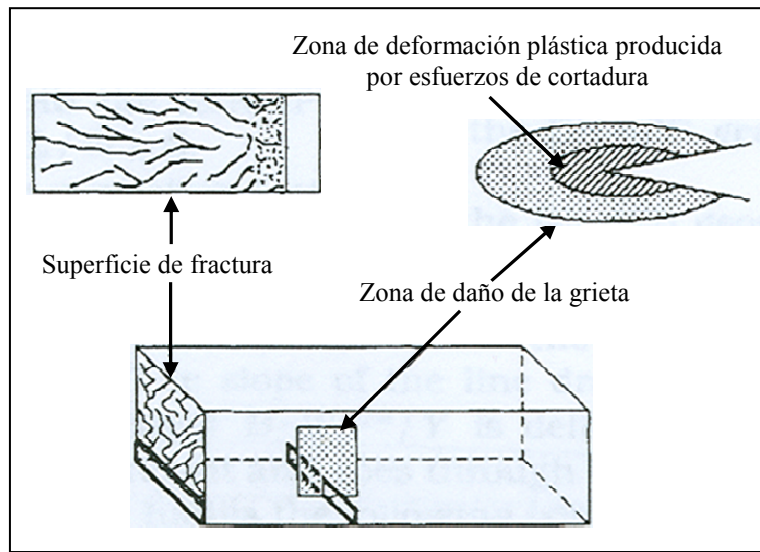


Figura 2.18.- Regiones de estudio que se obtienen a partir de los ensayos DN-4PB [78].

Al realizar la preparación de muestras se debe tener en cuenta ciertas consideraciones respecto a las dimensiones las pregrietas que se producen en el material antes del ensayo DN-4PB [78]. Se ha demostrado que si el material a estudiar es muy tenaz ( $K_{IC} > 1.2 \text{ MPa m}^{0.5}$ ) el crecimiento subcrítico de la grieta que es detenida durante el ensayo DN-4PB puede ser insensible a las diferencia de longitud existente entre las dos grietas. Por otro lado, si el material es frágil, la diferencia de longitud entre ambas pregrietas debe estar dentro del 10% para asegurar el crecimiento subcrítico de la grieta que sobrevive al fallo del material. Asimismo, la distancia entre las pregrietas casi idénticas debe ser lo suficientemente grande como para asegurar que no interactúan entre sí. Mientras la proporción entre el espacio y la longitud de las dos entallas (que se realizan antes de producir las grietas en el material) sea mayor que 0,75 para materiales frágiles, la interacción entre las dos grietas es mínima. La preparación de las probetas se encuentra detallada en el capítulo 10.

## REFERENCIAS

- [1] M.Alexandre, P.Dubois, *Materials Science and Engineering*, 28, 1 (2000).
- [2] B. Chen, *British Ceramic Transactions*, 103, 241 (2004).
- [3] A.B.Morgan, J.W.Gilman, *J.Appl Polym Sci*, 87, 1329 (2003).
- [4] L. Cabedo, E. Gimenez, J.M. Lagaron y col., *Polymer*, 45, 5233 (2004).
- [5] Y.Li, B.Zhang y X.Pan, *Compos Sci Technol*, 68, 1954 (2008)
- [6] J.L.Capitaneo, F.T.da Silva, *Appl. Min*, 1, 45 (2004).
- [7] T.J.Pinnavaia, G.W.Beall, *Polymer-Clay Nanocomposites*, Wiley: West Sussex, Inglaterra (2002).
- [8] E.P.Giannelis, R.Krishnamoorti y E.Manias, *Adv.Polym.Sci.*, 118, 108 (1999).
- [9] R. Nieto, “Síntesis, caracterización y análisis mecánico de una nueva familia de nanocompuestos: Arcillas-Poliacetato de Vinilo”, Proyecto de fin de carrera, Universidad Carlos III De Madrid., (2004).
- [10] I.Hackman, L. Hollaway, *Composites: Part A*, 37, 1161 (2006).
- [11] RA. Vaia, KD. Jandt, EJ. Kramer y col., *Chem Mater*, 8, 2628 (1996).
- [12] P.C. LeBaron, Z.Wang, T.J.Pinnavaia, *Applied Clay Science*, 15, 11 (1999).
- [13] E.García, M.Suárez y col., *Manual de Recursos Minerales*, “Las Arcillas: Propiedades y Usos” (2009).
- [14] J.E.Gardolinski, L.C.M.Carrera, F.Wypych y col., *Journal of Materials Science*, 35, 3113 (2000).
- [15] A. Astruc, E. Joliff, J.F. Chailan y col., *Progress in organic coatings*, 65, 158 (2009).
- [16] R.L.Frost, É.Makó, J.Kristóf y col., *Spectrochimica Acta Part A*, 58, 2849 (2002).
- [17] X.Zhang, Z.Xu, *Materials letters*, 61, 1478 (2007).
- [18] P.Cordeiro Lopes, F.A.Dias, L.R.Damasceno da Silva, *Materials Letters*, 57, 3397 (2003).
- [19] Y.Deng, G.N.White y J.B.Dixon, *J.Colloid Interface Sci*, 250, 379 (2002).
- [20] Y.Deng, J.B.Dixon y G.N.White, *J.Colloid Interface Sci*, 257, 208 (2003).
- [21] B.P.Kelleher, D.Sutton y T.F.O’Dwyer, *J.Colloid Interface Sci*, 255, 219 (2002).
- [22] T.A. Elbokl, C.Detellier, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67, 950 (2006).
- [23] J.J.Tunney, C.Detellier, *Chem.Mater.*, 8, 927 (1996).



- [24] K.Horie, H.Hiura, M.Sawada y col., Journal of Polymer Science: Part A-1, 8, 1357 (1970).
- [25] P.J.Flory, Principles of Polymer Chemistry, Cornell University Press: Ithaca (1953).
- [26] W.H.Stockmayer, Journal of Chemical Physics, 11, 45 (1943); W.H. Stockmayer, Journal of Chemical Physics, 12, 125 (1944).
- [27] D.Olmos, “Materiales Compuestos Epoxi-Sílice: Estudio de Interfases”, Tesis Doctoral, Universidad Carlos III De Madrid, (2003).
- [28] D.Olmos, J.González-Benito, Colloid and Polym Sci, 284, 654 (2006).
- [29] A.López-Quintela, P.Prendes, M.Pazos-Pellín y col., Macromolecules, 31, 4770 (1998).
- [30] F.Mikes, J.González-Benito, J.Baselga, J Polym Sci Part B Polym Phys, 42, 64 (2004).
- [31] D.Olmos, A.J.Aznar, J.Baselga y col., J Colloid Interf Sci, 267, 117 (2003).
- [32] J.González-Benito, I. Esteban, Colloid Polym Sci, 283, 559 (2005).
- [33] F.Mikes, J.González-Benito, B.Serrano y col., Polymer, 43, 4331 (2002).
- [34] M.Wang, Y.Yu, X.Wu y col., Polymer, 45, 1253 (2004).
- [35] J.G.Iglesias, J.González-Benito, A.J.Aznar y col., J. of Colloid and Interface Science, 250, 251 (2002).
- [36] D.Olmos, R.Lopez-Moron y J.González-Benito, Composites Science and Technology, 66, 2758 (2006).
- [37] S.S.Ray, M.Okamoto, Prog.Polym.Sci, 28, 1539 (2003).
- [38] H.J.Lu, G.Z.Liang, X.Ma y col., Polym Int, 53, 1545 (2004).
- [39] D.Liu, Z. Shi, M.Matsunaga y col., Polymer, 47, 2918 (2006).
- [40] S.A.Gârea, H.Iovu y A.Bulearca, Polymer Testing, 27, 100 (2008).
- [41] J.Ma, Z.Yu, Q.Zhang y col., Chemistry of Materials, 16, 757 (2004).
- [42] W.J.Boo, L.Sun, J.Liu y col., J Phys Chem C, 111, 10377 (2007).
- [43] J.Park, S.C.Jana, Polymer, 45, 7673 (2004).
- [44] J.Liu, W.J.Boo, A.Clearfield y col., Materials and Manufacturing Processes, 20, 143 (2006).
- [45] A.Yasmin, J.L. Abot, I.M. Daniel, Scripta Materialia, 49, 81 (2003).
- [46] K.Wang, L.Chen, M.Kotaki et al, Composites: Part A, 38, 192 (2007).
- [47] F. Hussain , J. Chen, M. Hojjati, Materials Science and Engineering A, 445, 467 (2007).

- [48] A. Yasmin, J. Luo e I. M. Daniel, *Composites Science and Technology*, 66, 1182 (2006).
- [49] C.Chen, T.B.Tolle, *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 42, 3981 (2004).
- [50] T.D. Ngo, M.T. Ton-That, S.V. Hoa y col., *Composites Science and Technology*, 69, 1831 (2009).
- [51] J. H. Park, S. C. Jana, *Macromolecules*, 36, 2758 (2003).
- [52] L.Jiankun, K.Yucui, Q.Zongneng y col., *J Polym Sci: Part B*, 39, 115 (2000).
- [53] A.B.Morgan, J.W.Gilman, *J.Appl Polym Sci*, 87, 1329 (2003).
- [54] J.R.Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Kluwer Academic/Plenum Pub.: Nueva York (1999).
- [55] A. Jablonski, *Z. Phys.*, 94, 38 (1935).
- [56] J.González-Benito, “Modificación superficial de fibras de vidrio, Microestructura, propiedades y degradación”. Tesis Doctoral, Universidad Carlos III De Madrid, (1999).
- [57] K.Kalyanasundaram, *Photochemistry in organized and constrained media*, Ramamurthy Ed., p 46-47, VCH: Nueva York (1991).
- [58] J.González-Benito, F.Mikes, J.Bravo y col., *J Polym Sci Part B Polym Phys*, B40, 429 (2001).
- [59] R. Albala, D. Olmos, A.J. Aznar y col., *Journal of Colloid and Interface Science*, 277, 71 (2004).
- [60] S.G. Turrion, D. Olmos, N. Ekizoglou y col., *Polymer*, 46, 4023 (2005).
- [61] P.K.Yang, *Handbook of Chemical Product: Biochemical Product*, Chemical Industry Press: Beijing (1991), p.106.
- [62] L.Y.Ma, H.Y.Wang, H.Xie y col., *Spectrochim Acta (Part A)*, 60, 1865 (2004).
- [63] M.Kubista, R.Sjöback y B.Albinsson, *Anal Chem*, 65, 994 (1993).
- [64] K.R.Rogers, Y.Wang, A.Mulchandani y col., *Biotechnol Prog*, 15, 517 (1999).
- [65] R. Sjöback, J. Nygren, M. Kubista, *Spectrochim. Acta (Part A)*, 51, 7 (1995).
- [66] M.B.Smith, J.March, *Advanced Organic Chemistry: reactions, mechanisms and structure*, John Willey & Sons: Hoboken, New Jersey (2007).
- [67] S.Santra, B.Liesenfeld, Ch.Bertolino y col., *Journal of Luminescence*, 117, 75 (2006).
- [68] J. Birks, *Photophysics of aromatic molecules*, John Wiley: New York, (1970).
- [69] R. Albalá, D. Olmos, A.J. Aznar, J. Baselga, J. González-Benito. *Journal of Colloid and Interface Science* 277 (2004) 71–78.

- [70] D.Olmos, J.González-Benito, J.Baselga y col., Journal of adhesion science and technology, 22, 1443 (2008).
- [71] Cowie, J.Mckenzie Grant, V.Arrighi, Polymers: chemistry and physics of modern materials, CRC Press, Boca Raton, (2008).
- [72] L.Ramajo, M.Reboredo y M.Castro, Composites: Part A, 36, 1267 (2005).
- [73] Norma ASTM: D 5045-99. "Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials.
- [74] A. Marzocca, A. Somoza, S.N. Goyanes y col., Polymer Int, 51, 1277 (2002).
- [75] S.N. Goyanes, W. Salgueiro, A. Somoza, I. Mondragón y col., Jornadas SAM 2000 - IV Coloquio Latinoamericano de Fractura y Fatiga, 1041 (2000).
- [76] W.J.Boo, L.Sun, J.Liu y col., Journal of Polymer Science:Part B: Polymer Physics, 45, 1459 (2007).
- [77] W.J.Boo, L.sun, H.J.Sue y col., Polymer, 48, 1075 (2007).
- [78] H.J.Sue y A.F.Yee, Journal of Materials Science, 28, 2975(1993).
- [79] W.J.Boo, J.Liu y H.J.Sue, Materials Science and Technology, 22, 829 (2006).
- [80] H.J.Sue, Polymer Engineering and Science, 31, 270 (1991).
- [81] J.Liu, H.J. Sue, Z.J. Thompson y col., Polymer, 50, 4683 (2009).
- [82] H.J.Sue y A.F.Yee, J.Mater Sci, 24, 1447 (1989).

## Capítulo III. Parte Experimental



## **CAPÍTULO 3: PARTE EXPERIMENTAL**

### **3.1.- TÉCNICAS Y MÉTODOS**

#### **3.1.1.- Difracción de rayos X, DRX**

En el presente trabajo de investigación la difracción de rayos X se empleó para la caracterización del caolín de partida (véase el apartado 3.2.1) y de los derivados de caolín obtenidos durante su modificación orgánica (véanse los apartados 4.2.1 del capítulo 4, 5.2.2 y 5.2.3 del capítulo 5) pues, es una manera muy precisa de determinar el espaciado interlaminar. Esta ordenación de láminas da lugar a picos de difracción cuya posición en el difractograma depende de la separación entre láminas. Se llevó a cabo un seguimiento de la variación del espaciado interlaminar y del orden estructural del caolín en cada una de las etapas de su modificación.

Por otra parte, mediante el seguimiento por DRX de los cambios sufridos en el espaciado interlaminar en función del tiempo de inmersión del caolín en dimetilsulfóxido, se realizó un estudio cinético del proceso de intercalación de dimetilsulfóxido entre las láminas de caolín (véase el apartado 4.2.2 del capítulo 4). Asimismo, esta técnica se utilizó de forma complementaria con técnicas de microscopía (SEM y TEM) para tener información sobre la dispersión de las láminas de arcilla en el polímero y, en consecuencia, de la morfología final de los materiales compuestos preparados.

Los estudios mencionados se llevaron a cabo en un difractómetro Philips X'Pert y el análisis se realizó utilizando el programa Philips X'Pert Grafics and Identify.

#### **3.1.2.- Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, FTIR**

La espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier se utilizó de forma complementaria con la técnica de difracción de rayos X para caracterizar el caolín de partida y los derivados de caolín obtenidos durante su modificación orgánica, obteniéndose información estructural. Al mismo tiempo, esta técnica suministró información acerca de la estructura de todas las demás sustancias y materiales empleados en este trabajo (véanse los apartados 3.2.2. hasta el 3.2.5).

Además, esta técnica se empleó de forma complementaria con la espectroscopía de fluorescencia en estado estacionario para estudiar la reacción de polimerización o curado del sistema diepoxi-diamina tanto en la matriz polimérica como en cada uno de los materiales compuestos preparados (véase el apartado 7.2.1 del capítulo 7). Las medidas de FTIR se realizaron en un equipo Perkin Elmer Spectrum GX, capaz de trabajar en la región del infrarrojo medio (MIR) entre  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  y en la región del infrarrojo cercano (NIR), entre  $10000-4000\text{ cm}^{-1}$ .

### **3.1.3.- Espectroscopia de fluorescencia en estado estacionario, EFEE**

La espectroscopía de fluorescencia en estado estacionario se empleó para realizar un estudio fotofísico de la respuesta fluorescente de un fluoróforo, el isotiocianato de fluoresceína (FITC), anclado a la superficie de los derivados de caolín obtenidos durante su modificación orgánica por etapas (véase el apartado 6.2 del capítulo 6). El comportamiento del fluoróforo en disolución se evaluó a partir de la respuesta fluorescente del FITC y de un derivado FITC-APMES (3-Aminopropildimetiletoxisilano) disueltos en dimetilsulfóxido. Las medidas se realizaron en un fluorímetro Edinburgh nF 900 y se registraron espectros de emisión y excitación de fluorescencia. Con estos estudios se sentaron las bases necesarias para poder posteriormente interpretar los cambios sufridos por el espectro de fluorescencia del marcador en función de su entorno.

Esta técnica de caracterización también se empleó de forma complementaria con la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier para realizar el seguimiento del curado del sistema diepoxi-diamina y de los materiales compuestos reforzados con distintos tipos de caolín, tanto en la matriz como en las interfases polímero-arcilla (véase el apartado 7.2.2 del capítulo 7). Para llevar a cabo ese estudio se empleó un fluorímetro Spex fluorolog 2 y se registraron espectros de emisión de fluorescencia.

### **3.1.4.- Microscopía**

#### **3.1.4.1.- Microscopía electrónica de barrido, SEM**

La microscopía electrónica de barrido se utilizó, en primer término, para evaluar, a través de análisis de imágenes, la efectividad de la dispersión en la matriz epoxídica de diferentes tipos de caolín y analizar la morfología de los materiales compuestos obtenidos (véase el apartado 8.2 del capítulo 8), evaluándose también el efecto del

porcentaje de relleno en la dispersión. Se utilizó un microscopio electrónico de barrido Philips XL30 y se emplearon electrones retrodispersados para obtener las imágenes respectivas. Los electrones retrodispersados son consecuencia de las interacciones de dispersión elástica entre la materia y la radiación y proporcionan fundamentalmente información topográfica y composicional de la muestra, debido a que el contraste de la imagen proviene de la diferencia del número atómico de los átomos que conforman la muestra. Así, núcleos con número atómico elevado dispersan más electrones y crean áreas más brillantes.

Por otro lado, esta técnica microscópica también se utilizó para la observación de las superficies de fractura de las probetas resultantes de los ensayos DN-4PB y de ensayos de flexión en tres puntos, del sistema diepoxi-diamina y de los materiales compuestos reforzados con caolín (véanse los apartados 10.2.3 y 10.2.1 del capítulo 10), con el objetivo de evaluar el efecto de la presencia y porcentaje de caolín en la mejora de la tenacidad de la matriz epoxídica. Para ello se empleó un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 600F y se utilizaron electrones secundarios para generar las imágenes. Los electrones secundarios junto con los rayos X son algunos de los fenómenos que se producen como consecuencia de las interacciones de tipo inelástico entre la materia y la radiación. En el caso de emplear electrones secundarios para generar la imagen en el microscopio el contraste proviene fundamentalmente de la topografía de la muestra, reflejándose los picos como zonas brillantes y los valles como zonas oscuras. En general, se consideran electrones secundarios aquellos cuya energía es superior a 50eV.

#### **3.1.4.2.- Microscopía electrónica de transmisión, TEM**

Un microscopio electrónico de transmisión utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto, obteniéndose la imagen de los electrones que atraviesan la muestra. Debido a la alta dispersión sufrida por los electrones cuando se encuentran con otros en su camino, la muestra debe ser ultrafina. El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra. La imagen final puede formarse ya sea reuniendo a los electrones directos o a los electrones dispersos. Si se selecciona el haz directo, la



imagen resultante se denomina imagen de campo brillante, y si se seleccionan los electrones dispersos, se produce una imagen de campo oscuro.

La microscopía electrónica de transmisión se utilizó para examinar la morfología final del material compuesto reforzado con caolín. Se analizó la estructura y distribución laminar de éste en la matriz epoxídica (véase el apartado 8.2 del capítulo 8). Se utilizó un microscopio electrónico de transmisión Tecnai FEGF20 de Philips, habiéndose obtenido imágenes de campo brillante y se emplearon los programas de adquisición de imágenes Ditabis y Digital Micrograph.

### **3.1.4.3.- Microscopía óptica, MO**

Se empleó microscopía óptica de transmisión para la observación de las grietas subcríticas producidas en los ensayos DN-4PB, en probetas del sistema diepoxi-diamina y de los materiales compuestos reforzados con caolín (véase el apartado 10.2.3 del capítulo 10), evaluando el efecto de la presencia y porcentaje de caolín en la evolución de las grietas en el material.

Se utilizó un microscopio Olympus B202 conectado a un ordenador utilizando un programa de adquisición y análisis de imágenes denominado Graphics Series “Viewsonic” G220f.

### **3.1.5. Técnicas termoanalíticas**

#### **3.1.5.1.- Calorimetría diferencial de barrido, DSC**

La calorimetría diferencial de barrido se empleó para determinar la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , del polímero termoestable diepoxi-diamina con o sin los distintos tipos de caolín (véase el apartado 9.2.1 del capítulo 9), analizando el efecto de la presencia y porcentaje de relleno.

Estas medidas se llevaron a cabo en un equipo Mettler Toledo 822e, en atmósfera de nitrógeno. Las temperaturas de transición vítrea se determinaron a partir de los puntos de inflexión de las curvas de DSC obtenidas dinámicamente en el segundo barrido de los ciclos térmicos respectivos (descritos en el capítulo 9).

### **3.1.5.2- Análisis termo-mecano-dinámico, DMTA**

Se estudió el comportamiento termo-mecano-dinámico del sistema diepoxi-diamina y de los materiales compuestos reforzados con caolín (véase el apartado 9.2.1 del capítulo 9). Se obtuvieron curvas de la evolución del módulo de almacenamiento ( $G'$ ), del módulo de pérdidas ( $G''$ ), y de la tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ) en función de la temperatura, extrayéndose información referente a las componentes elástica y viscosa de los materiales estudiados y se analizó la influencia de la presencia y porcentaje de refuerzo en la matriz polimérica.

Por otro lado, se determinó la  $T_g$  de estos materiales a partir de las temperaturas correspondiente a los máximos de la tangente de pérdidas y del módulo de pérdidas, tomando ambos criterios a fin de comparar las tendencias observadas. Estas tendencias se compararon asimismo con los valores obtenidos mediante DSC.

Las medidas de DMTA se llevaron a cabo en un equipo Perkin Elmer DMA7e en el modo de flexión en tres puntos.

### **3.1.6.- Espectroscopía de relajación dieléctrica, DRS**

La espectroscopía de relajación dieléctrica se empleó para investigar el comportamiento dieléctrico del sistema diepoxi-diamina y de los materiales compuestos reforzados con caolín (véase el apartado 9.2.2 del capítulo 9), en función de la presencia y porcentaje de refuerzo empleados.

Las medidas de relajación dieléctrica se llevaron a cabo en un equipo Alpha de Novocontrol, empleando un sistema criogénico de control de temperaturas Novocool

Se obtuvieron las curvas de evolución de las constantes dieléctricas ( $\epsilon'$ ), las pérdidas dieléctricas ( $\epsilon''$ ) y la tangente de pérdidas dieléctricas ( $\tan \delta$ ) en función de la frecuencia, a varias temperaturas. También se llevó a cabo un estudio de la dinámica de la relajación dieléctrica, habiéndose analizado la dependencia de la distribución de los tiempos de relajación dieléctrica con la temperatura. Asimismo, se analizó la evolución del módulo dieléctrico imaginario,  $M''$ , de los distintos materiales, en función de la frecuencia. Estas curvas muestran relajaciones que no se pueden observar mediante la

simple representación de  $\varepsilon''$  frente a la frecuencia y los desplazamientos de estos máximos reflejan la movilidad de los dipolos asociados a dichas relajaciones [1].

### **3.1.7.- Métodos utilizados para el estudio de fractura en polímeros reforzados**

#### **3.1.7.1.- Flexión en tres puntos. Determinación de la tenacidad a fractura**

Se llevaron a cabo ensayos de tenacidad a fractura en muestras del sistema diepoxi-diamina y de los materiales compuestos reforzados con caolín (véase apartado 10.3.1 del capítulo 10), de acuerdo a la norma ASTM D5045-99 para materiales plásticos [2]. Se utilizó una máquina de ensayos universal Shimadzu Autograph AG-I equipada con una célula de carga de 1kN.

Se determinaron dos parámetros: a) el factor de intensidad de tensiones crítico,  $K_{IC}$ , que es un parámetro indicativo de la resistencia del material a la fractura y b) la energía de fractura experimental,  $G_{IC}$ , parámetro que refleja la energía necesaria para que se produzca la fractura. Estos parámetros se obtuvieron a partir de ensayos de flexión en tres puntos sobre probetas de los distintos materiales analizados y se determinaron a partir de las ecuaciones 2.25-2.27. Se analizó la influencia de la presencia y porcentaje de refuerzo en la evolución de ambos parámetros.

#### **3.1.7.2- Flexión en cuatro puntos en probetas con doble grieta**

El ensayo de flexión en cuatro puntos en probetas con doble grieta (DN-4PB por sus siglas en inglés: doble-notch four-point-bend technique) se empleó en el presente trabajo con el objetivo de investigar los posibles mecanismos de refuerzo, en términos de mejora en la tenacidad, del polímero termoestable diepoxi-diamina en relación al material relleno con caolín (véase el apartado 10.3.3 del capítulo 10). Los ensayos de flexión en cuatro puntos se llevaron a cabo en una máquina de ensayos universal Instron 44 II.vi.

Se evaluó el efecto de la presencia y porcentaje de relleno en los mecanismos de refuerzo (mejora de la tenacidad de la matriz polimérica) a partir de las grietas subcríticas y superficies de fractura obtenidas después de realizar los ensayos DN-4PB en probetas de los distintos materiales analizados. Las grietas subcríticas se analizaron mediante microscopía óptica y las superficies de fractura mediante microscopía electrónica de barrido.

### 3.1.8.- Microdureza

Se realizaron medidas de la microdureza tipo Martens del sistema diepoxi-diamina y de los materiales nanocompuestos bajo estudio (véase el apartado 10.3.2 del capítulo 10). De estos ensayos se obtuvieron dos parámetros: la dureza universal, HU, y el módulo de indentación,  $Y_{HU}$ . HU se define como la fuerza empleada en el ensayo dividida entre el área de indentación aparente, bajo la fuerza aplicada en el ensayo. Por otro lado,  $Y_{HU}$  se puede calcular a partir de la pendiente de la tangente de las curvas de indentación, a la máxima fuerza aplicada y con el eje que indica la profundidad de indentación en milímetros, siendo comparable con el módulo de elasticidad del material (DIN Standard 50359-1). Se analizó el efecto de la presencia y porcentaje de relleno en la evolución de ambos parámetros.

En la figura 3.1 se muestran, a modo de ejemplo, las curvas de indentación del sistema diepoxi-diamina sin relleno (matriz tipo epoxi) obtenidas en este trabajo de investigación.

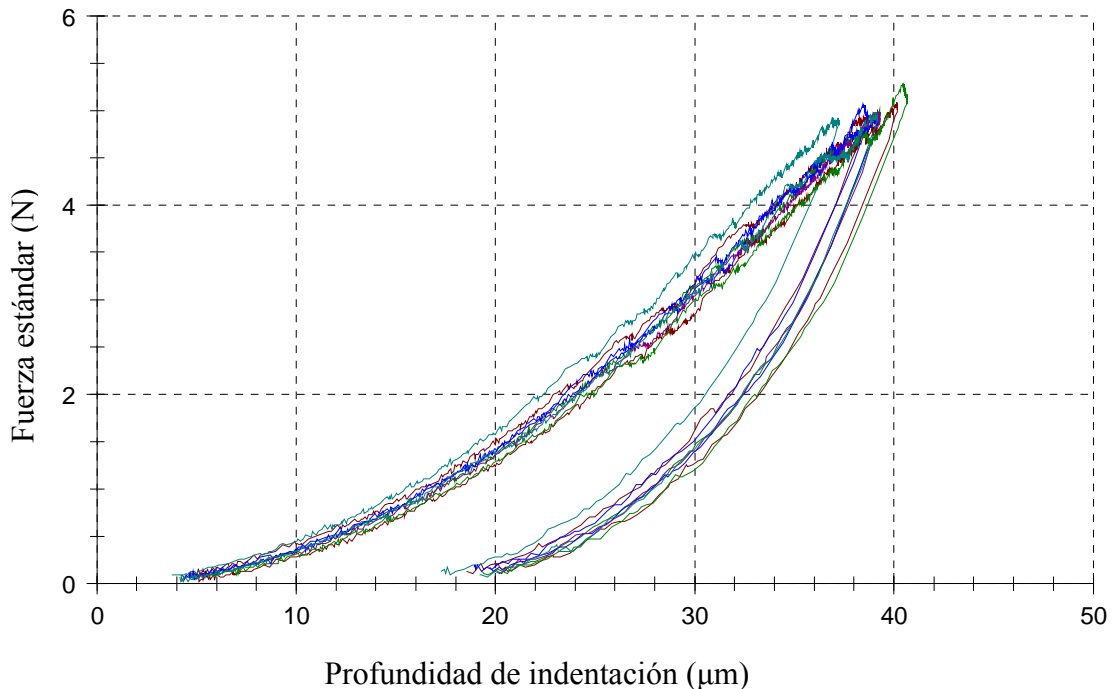


Figura 3.1.- Curvas de indentación de la matriz tipo epoxi empleada en este trabajo de investigación.

Las medidas se llevaron a cabo en una máquina Zwick/Roell, 2.5S1S WN:159229, con un controlador de movimiento del cabezal WN:159229, un sensor de fuerza ID:0 WN:159230 2.5 kN y un cabezal de medida de dureza universal ID:25 WN:159231.

### 3.2.- MATERIALES

#### 3.2.1.- Caolín

Como relleno del polímero epoxi para preparar los materiales nanocompuestos se empleó caolín suministrado por Caobar S.A., proveniente de Taracena (Guadalajara), de elevada cristalinidad. Sus componentes principales son  $\text{SiO}_2$  (49%) y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (36,5%). El 96% de las partículas que lo conforman, que en realidad son agregados, tienen un diámetro inferior a 10  $\mu\text{m}$ , aunque más del 50% de las partículas poseen diámetros menores a 2  $\mu\text{m}$ . Su composición es aproximada a la de la caolinita pura, tal como indican trabajos de investigación previos [3,4]. La cantidad de impurezas no es significativa y proviene de la presencia de cuarzo, mica y esmectitas [5].

La figura 3.2 muestra el difractograma de rayos X del caolín de partida, en el cual se aprecian dos picos de difracción intensos, correspondientes a la primera y la segunda reflexión basal del caolín,  $K_1$  y  $K_2$ , respectivamente. Se observa por un lado un máximo de difracción a un ángulo  $2\theta = 12,35^\circ$  correspondiente a un espaciado de 7,2 Å, de acuerdo a la Ley de Bragg ( $n\lambda = 2d\sin\theta$ ) estando asignado al plano cristalino (001) y otro pico de difracción a un ángulo  $2\theta = 24,91^\circ$  correspondiente a un espaciado de 3,57 Å, asignado al plano (002). Ambos picos son intensos y estrechos, lo que refleja una arcilla altamente cristalina.

También se observan otros picos de escasa intensidad correspondientes a otras distancias interplanares del caolín [6,7]. Entre las impurezas más importantes se encuentra el cuarzo, cuyo pico de difracción aparece a un ángulo  $2\theta = 26,75^\circ$ , que corresponde a un espaciado de 3,33 Å y que no se ve afectado por el proceso de intercalación de moléculas orgánicas en los espacios interlaminares del caolín.

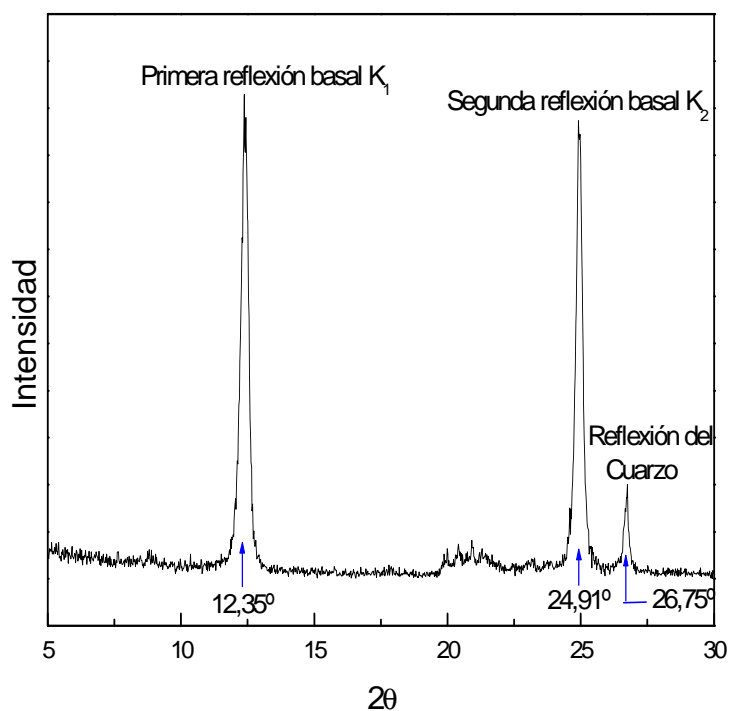


Figura 3.2.- Difractograma del caolín de partida.

En las figuras 3.3 (a) y (b) se puede observar el espectro infrarrojo del caolín de partida en dos regiones distintas del infrarrojo medio. En la tabla 3.1 se muestra la asignación de las bandas de infrarrojo en la región del infrarrojo medio del caolín Caobar empleado en este trabajo, a partir de la comparación de la posición de dichas bandas con las observadas y asignadas en otros trabajos de investigación [8-14].

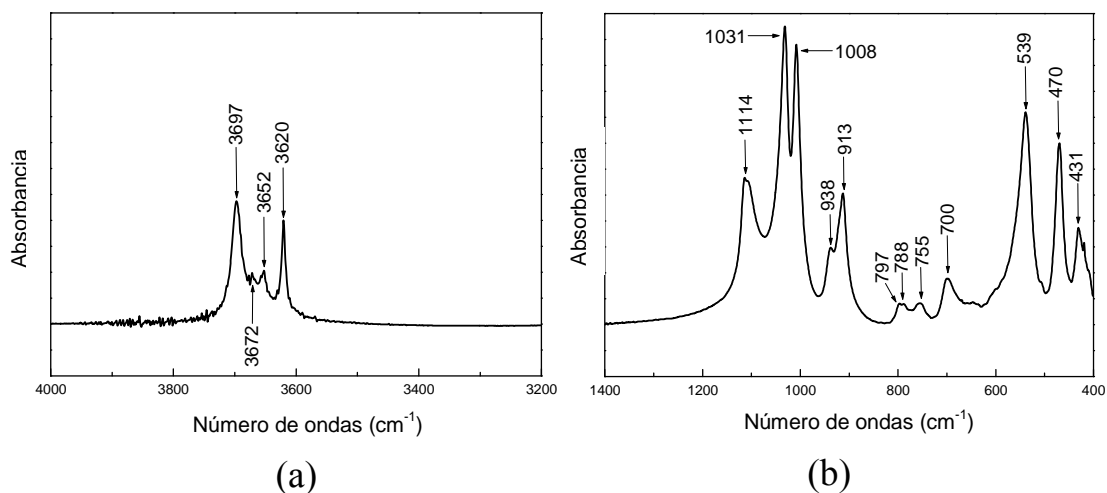


Figura 3.3.- (a) y (b) Detalles del espectro infrarrojo del caolín de partida en dos regiones distintas del infrarrojo medio.

A fin de promover la deslaminación del caolín en la matriz epoxídica, se ha tratado el caolín de partida por medio de la intercalación de diversas moléculas orgánicas entre sus láminas, antes de preparar propiamente los materiales compuestos de matriz epoxídica.

La figura 3.4, que es una ampliación de la región presentada en la figura 3.3 (a), muestra las bandas de infrarrojo que ofrecen mayor información referente a las interacciones entre los grupos OH del caolín y las moléculas intercaladas entre sus láminas.

En esta figura se pueden observar cuatro bandas asignadas a las tensiones de los OH estructurales del caolín, situadas a 3697, 3672, 3652 y 3620  $\text{cm}^{-1}$ . Las tres primeras bandas están asignadas a las tensiones de los grupos OH de la superficie interna de las láminas de caolín y la última banda está asignada a las tensiones de los grupos OH interiores (véase la figura 2.3).

En una celda unidad bien cristalizada, la banda situada a 3652  $\text{cm}^{-1}$  correspondería a un grupo hidroxilo, cuya posición es casi paralela al plano de las láminas, mientras que las bandas situadas a 3697 y 3672  $\text{cm}^{-1}$  corresponderían a otros dos grupos hidroxilo, situados casi perpendicularmente a las láminas, que se encontrarían en ambientes cristalinos similares y darían lugar a vibraciones en fase y 180° fuera de fase, respectivamente [15].

Las bandas que reflejan las tensiones de los grupos OH de la superficie interna (3697, 3672 y 3652  $\text{cm}^{-1}$ ) pueden cambiar cuando se intercalan distintas moléculas entre las láminas del caolín, reflejando nuevas interacciones entre las moléculas intercalas y las láminas de la arcilla, a diferencia de la banda situada a 3620  $\text{cm}^{-1}$ , correspondiente a la tensión del grupo OH interior, que normalmente no se ve afectada por dichos procesos de intercalación [9,16,17].

Tabla 3.1.- Asignación de bandas en la región del MIR del caolín empleado [8-14].

Caolín Caobar Posición de las bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3697	Tensión OH de los grupos hidroxilo de la superficie interna
3672	Tensión OH de los grupos hidroxilo de la superficie interna, tensión de los grupos OH de la superficie externa
3652	Tensión OH de los grupos hidroxilo de la superficie interna, tensión correspondiente a moléculas de agua absorbidas
3620	Tensión OH de los grupos hidroxilo internos
1114	Tensión Si-O (modo longitudinal) deformación en el plano Si-O-Si
1031	Tensión Si-O en el plano
1008	Tensión Si-O en el plano
938	Deformación de los grupos hidroxilo de la superficie interna (grupos AlAlOH)
913	Deformación de los grupos hidroxilo internos (grupos AlAlOH)
797	Si-O, tensión Si-O del cuarzo, deformaciones angulares Al-O-Si, vibraciones translacionales de grupos hidroxilo
788	Si-O
755	Si-O, perpendicular, deformaciones angulares Si-O-Si, tensión en el plano Al-O-Si
700	Si-O, perpendicular
539	Deformación Al-O-Si
470	Deformación Si-O-Si
431	Deformación Si-O

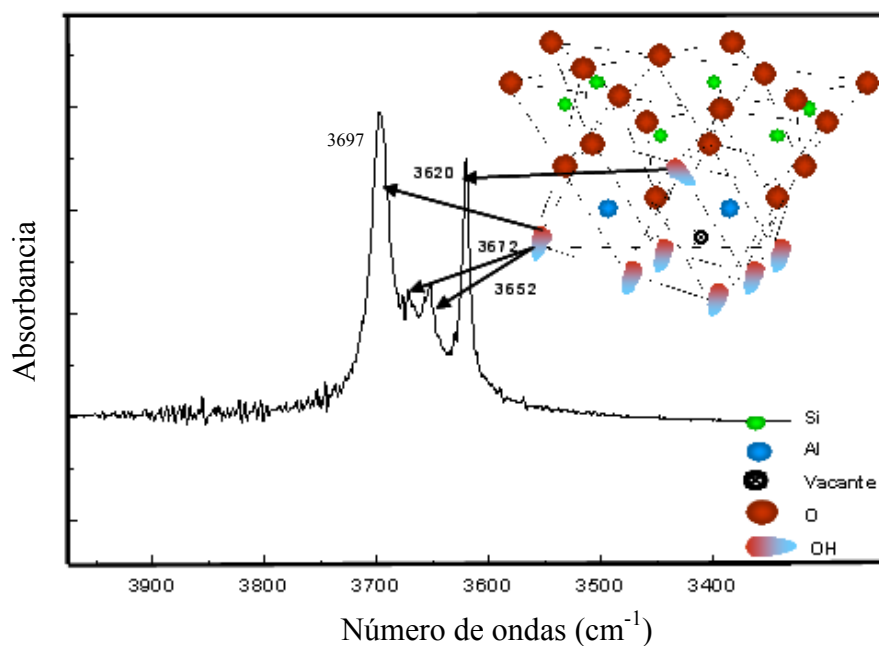


Figura 3.4.- Detalle del espectro infrarrojo del caolín [6].



La figura 3.5 muestra a distintos aumentos micrografías obtenidas por SEM del caolín de partida. En ellas se pueden observar las partículas de caolín formadas por el apilamiento de láminas hexagonales.

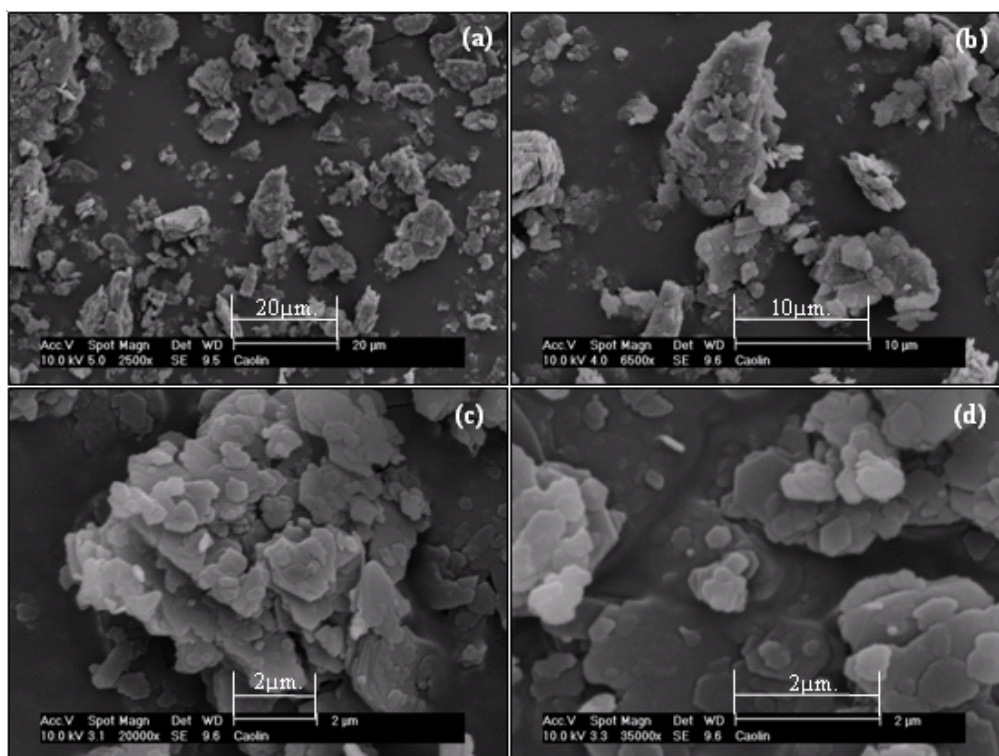


Figura 3.5.- Micrografías de SEM del caolín de partida obtenidas a: (a) 2500, (b) 6500, (c) 20000 y (d) 35000 aumentos.

### 3.2.2.- Disolventes

Todos los disolventes utilizados fueron de calidad HPLC o superior y se emplearon sin purificación posterior, excepto el metanol que se secó con tamiz molecular de tamaño de poro de 3 Å.

Entre todos los disolventes empleados en esta tesis doctoral, el dimetilsulfóxido (DMSO) y el metanol (MeOH) junto con la etilendiamina (EDA) fueron empleados como agentes de intercalación para modificar el espaciado interlaminar del caolín. Por este motivo se hará una mención especial a cada uno de ellos en este apartado.

### 3.2.2.1.- Dimetilsulfóxido (DMSO)

Se utilizó dimetilsulfóxido, cuya fórmula química es:  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ , suministrado por Scharlau, de  $M_w = 78,13 \text{ g/mol}$ , densidad =  $1,10 \text{ g/ml}$ , con una pureza de 99,8% y un contenido de agua inferior al 0,1%.

En la figura 3.6 se puede observar el espectro infrarrojo del DMSO empleado en este trabajo de investigación, en la región del infrarrojo medio. En la tabla 3.2 se resume la asignación de bandas del DMSO en esta región, a partir de su comparación con otros trabajos de investigación [18,19].

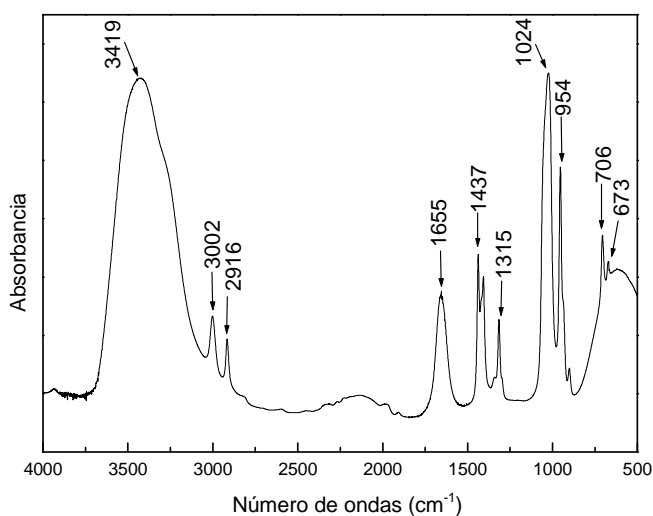


Figura 3.6.- Espectro infrarrojo del dimetilsulfóxido en la región del infrarrojo medio.

Tabla 3.2.- Asignación de las bandas en la región del infrarrojo medio, del dimetilsulfóxido empleado [18-19].

DMSO Posición de las bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3419	Tensión O-H del agua
3002	Tensión asimétrica CH del $\text{CH}_3$
2916	Tensión simétrica CH del $\text{CH}_3$
1655	Deformación O-H del agua
1437	Deformación asimétrica $\text{CH}_3$
1315	Deformación simétrica $\text{CH}_3$
1024	Tensión S=O
954	Balanceo $\text{CH}_3$
706	Tensión asimétrica CS
673	Tensión simétrica CS

### 3.2.2.2.- Metanol (MeOH)

Se utilizó metanol cuya fórmula es  $\text{CH}_3\text{OH}$ , suministrado por Scharlau, de  $M_w = 32,04 \text{ g/mol}$ , densidad =  $0,791 \text{ g/ml}$ , con una pureza de 99.98%, y un contenido de agua del 0,025%.

En la figura 3.7 se muestra el espectro infrarrojo en la región del infrarrojo medio del metanol empleado en este trabajo de investigación y en la tabla 3.3 se resume la asignación de las bandas de infrarrojo en esta región, a partir de su comparación con otros trabajos de investigación [19-23].

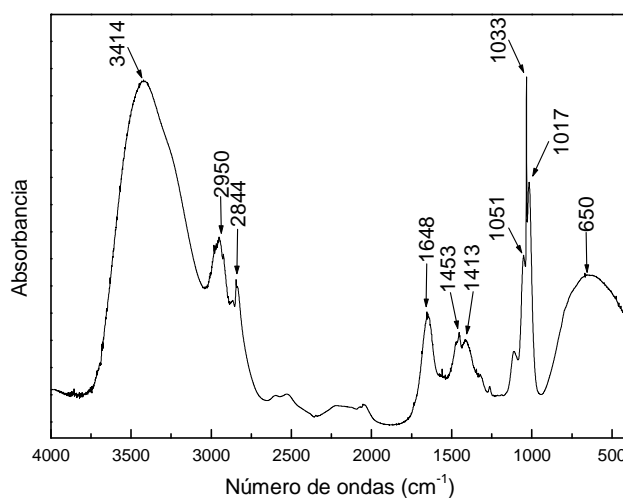


Figura 3.7.- Espectro infrarrojo del metanol en la región del infrarrojo medio.

Tabla 3.3.- Asignación de las bandas en la región del infrarrojo medio, del metanol empleado [19-23].

Metanol Posición de las bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3414	Tensión OH (banda ancha asociada a varias contribuciones fundamentalmente OH procedentes del MeOH)
2950	Tensión asimétrica C-H del $\text{CH}_3$
2844	Tensión simétrica C-H del $\text{CH}_3$
1648	Deformación OH del agua
1453, 1413	Deformación asimétrica y simétrica $\text{CH}_3$ , deformación OH en el plano
1051, 1033, 1017	Tensión C-OH deformación OH fuera del plano
650	Deformación fuera del plano de grupos OH

### 3.2.2.3.- Etilendiamina (EDA)

La etilendiamina ( $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ ) empleada fue suministrada por Aldrich, con  $M_w=60,10$  g/mol, densidad= $0,899$  g/ml. y con una pureza del 99%.

En la figura 3.8 se muestra el espectro infrarrojo en la región del infrarrojo medio de esta amina y en la tabla 3.4 se resume la asignación de las bandas de infrarrojo observadas, por comparación con otros trabajos de investigación [20,23].

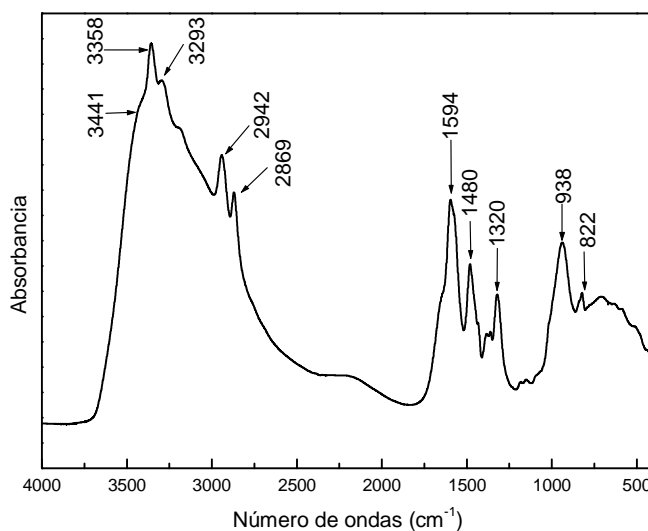


Figura 3.8.- Espectro infrarrojo de la etilendiamina en la región del infrarrojo medio.

Tabla 3.4.- Asignación de las bandas en la región del infrarrojo medio de la etilendiamina empleada [20,23].

Etilendiamina Posición de las bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3500-3300	Tensión $\text{NH}_2$ , tensión de grupos OH de agua
2942	Tensión asimétrica $\text{CH}_2$
2869	Tensión simétrica $\text{CH}_2$
1594	Deformación de tijera (flexión) $\text{NH}_2$
1480	Deformación simétrica (movimiento de tijera) $\text{CH}_2$
1320	Tensión C-N
650-900	Deformación NH fuera del plano
850-700	Vibración esquelética $\text{NH}_2$
822	Deformación de balanceo N-H

### 3.2.3.- Sistema polimérico

En este trabajo la matriz polimérica se basa en la reacción de una mezcla estequiométrica de diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA) y 1,4 -diaminobutano (DAB), como agente de curado.

La figura 3.9 muestra las fórmulas de ambos componentes del sistema epoxi.

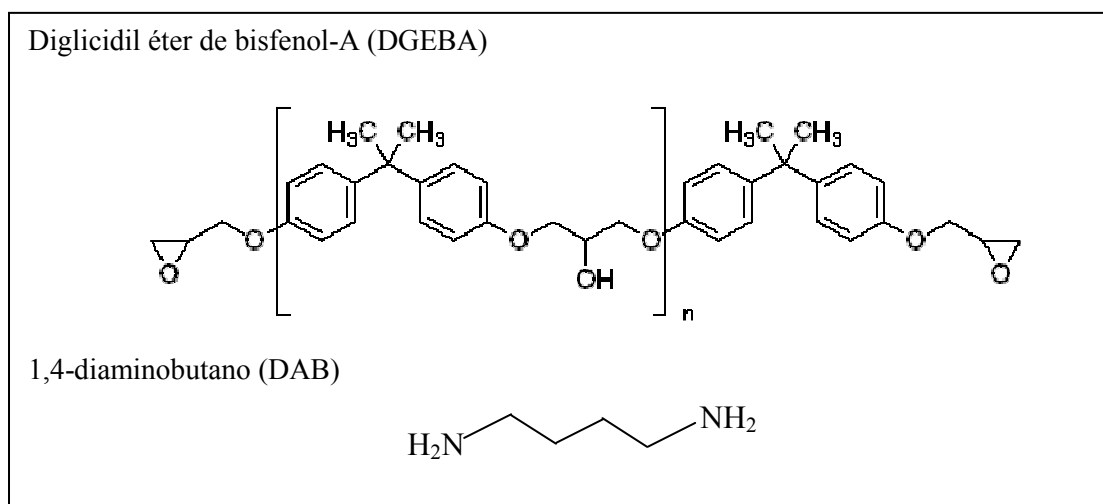


Figura 3.9.- Fórmulas químicas de los componentes del sistema polimérico empleados en este trabajo de investigación.

#### 3.2.3.1.- Diglicidil éter de bisfenol A (DGEBA)

El DGEBA empleado, suministrado por Sigma-Aldrich, tiene un  $\langle M_n \rangle = 348$  g/mol ( $n = 0,03$ ), densidad= 1,168 g/ml, pureza del 99% y una  $T_g = -12^\circ\text{C}$ .

La figura 3.10 muestra el espectro infrarrojo del DGEBA en (a) la región del infrarrojo cercano (NIR) y (b) la región del infrarrojo medio (MIR). En este trabajo se llevó a cabo el seguimiento del curado de la resina epoxi en la región del infrarrojo cercano a partir de la desaparición de la banda situada a  $4530\text{ cm}^{-1}$ , asignada a los grupos epoxi, que en la región del infrarrojo medio corresponde a la banda situada a  $917\text{ cm}^{-1}$ , mientras que la banda situada a  $4623\text{ cm}^{-1}$ , asignada a la tensión C-H del anillo bencénico fue empleada como referencia. En las tablas 3.5 y 3.6 se asignan las bandas de infrarrojo del DGEBA en las regiones del infrarrojo cercano y medio, respectivamente, en base a trabajos de investigación previos [19,23-26].

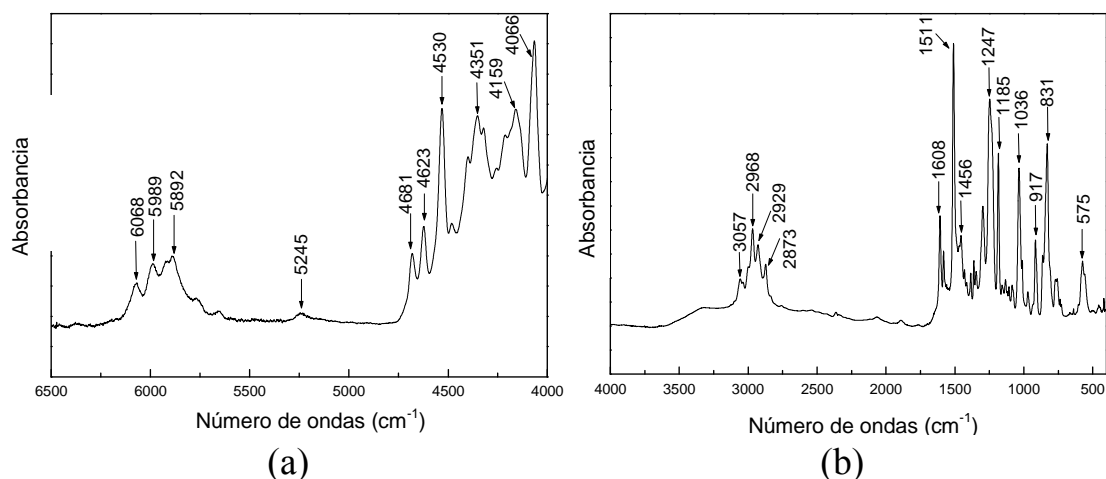


Figura 3.10.- Espectros infrarrojos del DGEBA en (a) la región del infrarrojo cercano y (b) la región del infrarrojo medio.

Tabla 3.5.- Asignación de las bandas en la región del infrarrojo cercano del DGEBA empleado [19,23-26].

DGEBA Posición de las bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
6068	Primer sobretono de la tensión fundamental del grupo CH terminal (metileno)
5989	Primer sobretono de la tensión del grupo oxirano, sobretono de la tensión del grupo CH del fenilo
5892	Primer sobretono de la tensión de los grupos CH y $\text{CH}_2$ , banda de combinación del grupo CH aromático
5245	Tensión del grupo OH debida a la humedad, banda de combinación de los grupos CH y $\text{CH}_2$
4681	Banda de combinación de la tensión conjugada del grupo $\text{C}=\text{C}$ aromático ( $\approx 1626\text{cm}^{-1}$ ) con la tensión fundamental del grupo CH aromático ( $\approx 3050\text{ cm}^{-1}$ )
4623	Banda de combinación conjugada de la tensión del grupo $\text{C}=\text{C}$ aromático ( $\approx 1626\text{cm}^{-1}$ ) con la tensión fundamental del grupo CH aromático ( $\approx 3050\text{ cm}^{-1}$ )
4530	Banda de combinación de la tensión fundamental CH ( $\approx 3050\text{cm}^{-1}$ ) y la deformación fundamental $\text{CH}_2$ ( $\approx 1460\text{cm}^{-1}$ ) del anillo oxirano (característica del grupo epoxi)
4351	Banda de combinación del grupo $\text{CH}_2$
4159	Banda de combinación del grupo CH aromático
4066	Banda de combinación de los grupos fenilo

Tabla 3.6.- Asignación de las bandas en la región del infrarrojo medio, del DGEBA empleado [19,23-26].

DGEBA Posición de las bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3057	Tensión fundamental del grupo CH aromático
2968	Tensión asimétrica C-H ( $\text{CH}_3$ )
2929	Tensión asimétrica C-H ( $\text{CH}_2$ )
2873	Tensión simétrica C-H ( $\text{CH}_3$ )
1608	Tensión (C-C <sub>ar</sub> ) de los grupos fenilo
1511	Tensión C=C de los grupos fenilo
1456	Deformación fundamental del grupo $\text{CH}_2$ del anillo oxirano
1247, 1185, 1036	Deformación en el plano (C <sub>ar</sub> -H).
917	Tensión asimétrica del anillo epoxídico (C-O)
831	Deformación fuera del plano (C <sub>ar</sub> -H) del anillo aromático
575	Deformación fuera del plano del anillo aromático

### 3.2.3.2.- 1,4 Diaminobutano (DAB)

Se empleó 1,4 diaminobutano suministrado por Sigma-Aldrich, de  $M = 88,15 \text{ g/mol}$ , densidad =  $0,877 \text{ g/ml.}$ , y pureza del 99%.

La figura 3.11 (a) muestra un detalle del espectro infrarrojo del 1,4 diaminobutano en la región del infrarrojo cercano y la figura 3.11 (b) el espectro en la región del infrarrojo medio. La asignación de bandas se resume en la tabla 3.7 y se realizó a partir de la comparación del espectro con otros trabajos de investigación [19,20,23].

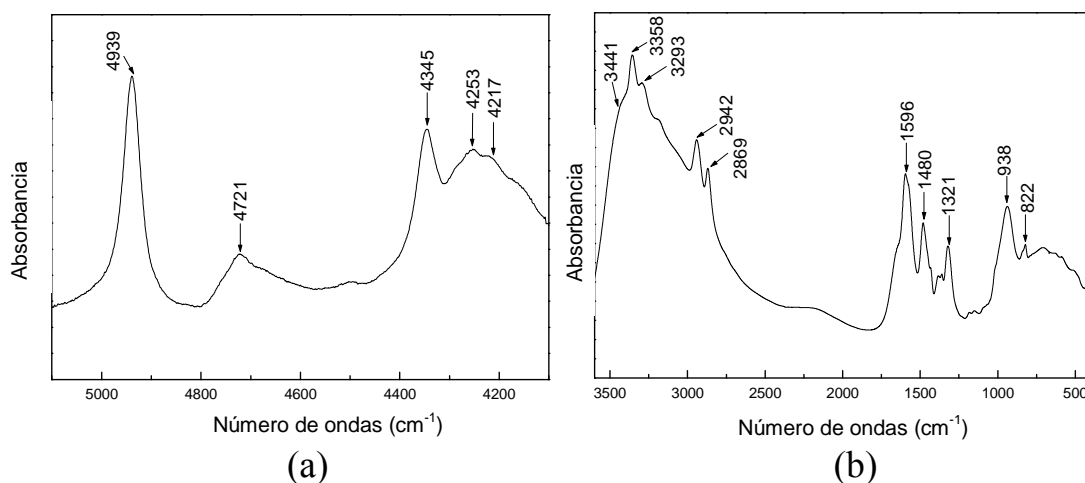


Figura 3.11.- Espectro infrarrojo del 1,4-diaminobutano (a) en la región del infrarrojo cercano y (b) en la región del infrarrojo medio.

Tabla 3.7.- Asignación de bandas en las regiones del infrarrojo medio y cercano del 1,4-diaminobutano empleado [19,20,23].

1,4 - diaminobutano Posición de las bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
4939	Amina primaria
4721	Banda asociada a grupos OH
4345	Banda de combinación de tensiones C-H
4253	Banda de combinación de tensiones C-H
4217	Banda de combinación de tensiones C-H
3500-3300	Tensión $\text{NH}_2$ , tensión de grupos OH de agua
3000-2700	Tensión NH, tensión CH
2942	Tensión asimétrica $\text{CH}_2$
2869	Tensión simétrica $\text{CH}_2$
1596	Deformación de tijera (flexión) $\text{NH}_2$
1480	Deformación simétrica (movimiento de tijera) $\text{CH}_2$
1321	Tensión C-N
650-900	Deformación NH fuera del plano
850-700	Vibración esquelética $\text{NH}_2$
822	Deformación de balanceo N-H

### 3.2.4.- Isotiocianato de fluoresceína (FITC)

El FITC es una molécula fluorescente derivada de la fluoresceína y su estructura es similar a la de ésta. Exhibe varias formas prototrópicas en función del pH del medio (catiónica, neutra, aniónica y dianiónica) [27], que pueden observarse en la figura 2.12 del capítulo 2. Este fluoróforo fue provisto por Sigma-Aldrich, tiene una pureza mínima de 90%, un  $M = 389.4 \text{ g/mol}$ . En el apartado 2.6.6 del capítulo 2 se hace una descripción más detallada de las características de este fluoróforo.

En el presente trabajo se ha utilizado la espectroscopía de fluorescencia de estado estacionario para analizar la sensibilidad del FITC a cambios en su microentorno cuando se encuentra anclado a distintos derivados de caolín y en disolución (véase el apartado 6.2 del capítulo 6). Además, se empleó esta técnica para llevar a cabo el seguimiento del curado de una matriz epoxi reforzada con caolín, tanto en la matriz polimérica como en las interfaces generadas (véase el apartado 7.2.2 del capítulo 7), a partir de la respuesta fluorescente del fluoróforo.



La figura 3.12 (a) muestra los espectros de emisión de FITC disuelto en dimetilsulfóxido, a distintas longitudes de onda de excitación, la figura 3.12 (b) muestra estos mismos espectros normalizados al máximo de emisión y la figura 3.12 (c) muestra los espectros de excitación para la misma muestra a distintas longitudes de onda de emisión.

Los espectros de emisión, mostrados en la figura 3.12 (a) muestran una banda ancha, cuyo máximo se encuentra centrado alrededor de los 554 nm. La intensidad del máximo de emisión va aumentando al aumentar la longitud de onda de excitación desde 410 nm a 480 nm y luego disminuye. También se observa un hombro situado alrededor de 520 nm, cuya intensidad disminuye a medida que aumenta longitud de onda de excitación, en todo el intervalo analizado. Este cambio se observa con mayor claridad en la figura 3.12 (b).

Teniendo en cuenta los resultados publicados por otros investigadores [28], la variación de los espectros de emisión con la longitud de onda de excitación (y viceversa) en el caso del fluoróforo empleado, apunta a la presencia de dos especies de fluoróforo que coexisten en estado fundamental.

Por otro lado, en los espectros de excitación se observa que la forma del espectro cambia en función de la longitud de onda de emisión, en el intervalo analizado, tal como se observa en la figura 3.12 (c). La presencia de un punto isoemisivo en los espectros de excitación apunta a la existencia de un punto isobéstico situado alrededor de 385 nm que, en general, es indicativo de la existencia de dos especies en estado fundamental capaces de emitir a diferentes longitudes de onda pero para las que en estado excitado, en ciertas condiciones, una de ellas se transforma en la otra hasta alcanzar un equilibrio.

En el capítulo 6 se describe e interpreta de forma más detallada la respuesta fluorescente del FITC en disolución y cuando actúa como marcador de los distintos derivados de caolín preparados en este trabajo de investigación.

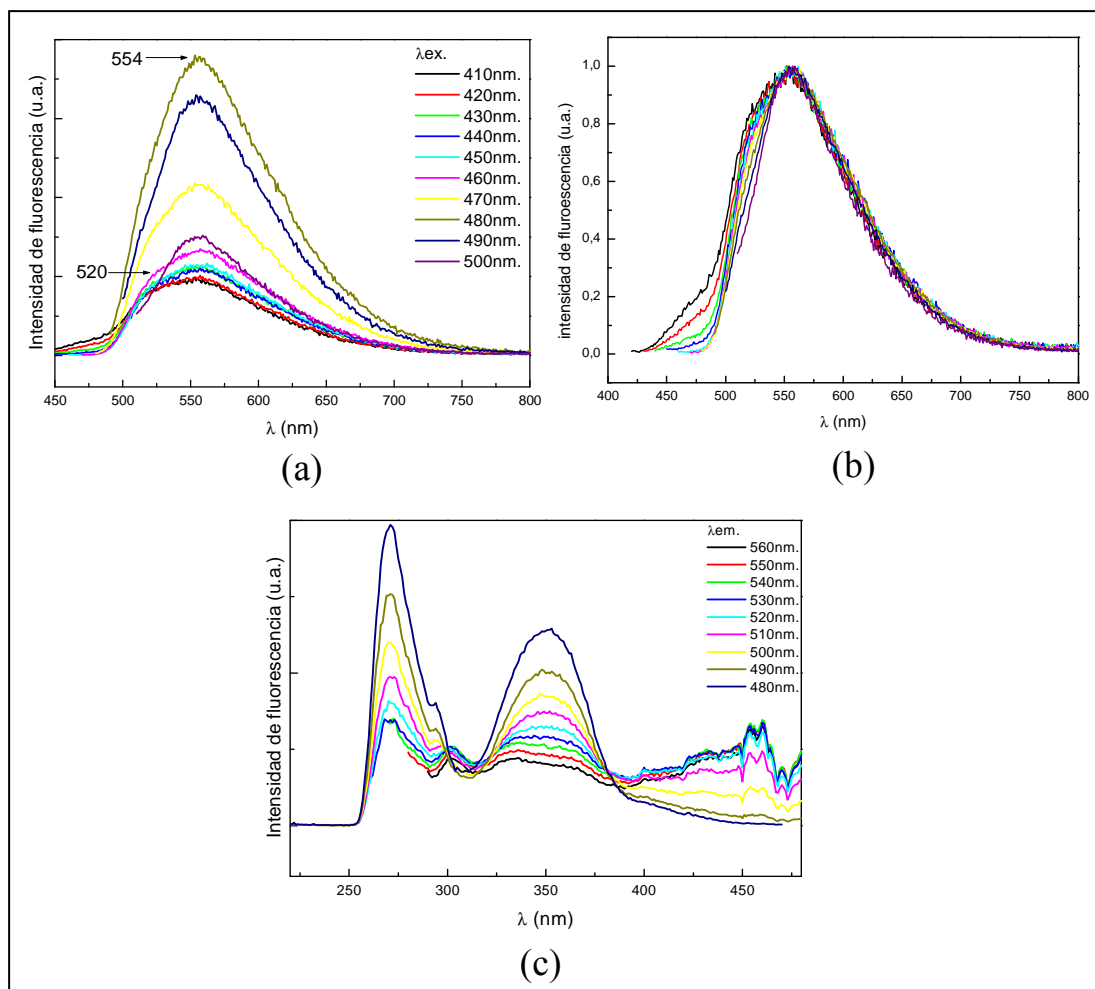


Figura 3.12.- (a) y (b) Espectros de emisión del FITC disuelto en dimetilsulfóxido, obtenidos a distintas longitudes de onda de excitación sin normalizar y normalizados al máximo de emisión, respectivamente. (c) Espectros de excitación de esta disolución, obtenidos a distintas longitudes de onda de emisión, sin normalizar.

### 3.2.5.- 3-Aminopropildimetiletoxosilano (APMES)

El 3-Aminopropildimetiletoxosilano ( $C_7H_{19}NOSi$ ) empleado fue provisto por ABCR, de  $M = 161,32$  g/mol, densidad =  $0,857$  g/ml., y una pureza del 97%. Esta molécula se utilizó para silanizar el caolín (realizar un recubrimiento polisiloxánico con funcionalidad amina) y funcionalizarlo con aminas para permitir su marcaje con la molécula fluorescente FITC, tal como muestra el esquema de la figura 2.13 del capítulo 2. En la figura 3.13 se muestra la fórmula química del APMES.

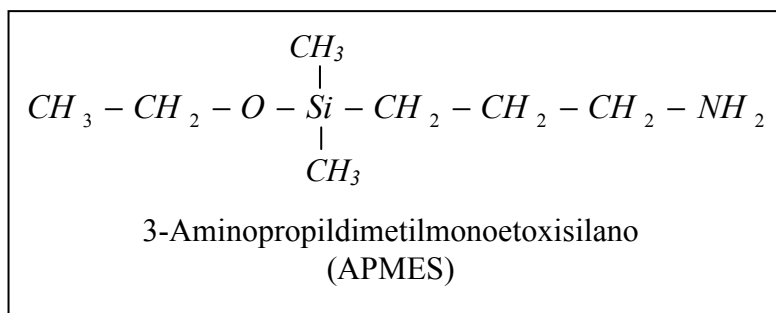


Figura 3.13.- Fórmula química del 3-Aminopropildimetiletoxisilano

La figura 3.14 muestra el espectro infrarrojo del APMES en la región del infrarrojo medio y en la tabla 3.8 se resume la asignación de bandas respectiva, por comparación de las bandas con otros trabajos de investigación [19,20,29-32].

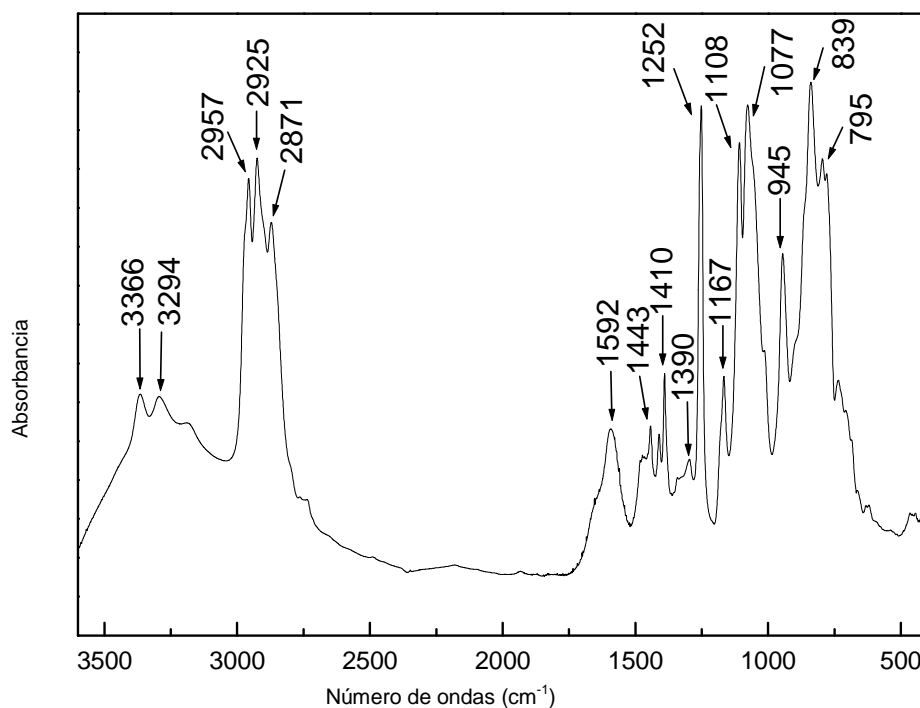


Figura 3.14.- Espectro infrarrojo del APMES en la región del infrarrojo medio.

Tabla 3.8.- Asignación de bandas en la región del infrarrojo medio del APMES empleado [19,20,29-32].

3-aminopropildimetiletoxosilano (APMES) Posición bandas ( $\text{cm}^{-1}$ )	Asignación
3366	Tensión asimétrica $\text{NH}_2$
3294	Tensión simétrica $\text{NH}_2$
2957	Tensión asimétrica $\text{CH}_3$
2925	Tensión asimétrica $\text{CH}_2$
2871	Tensión simétrica $\text{CH}_3$
1592	Deformación $\text{NH}_2$
1443	Deformación asimétrica $\text{CH}_3$ , coincide con deformación $\text{CH}_2$
1410	Deformación $\text{Si-CH}_2$
1390	Deformación simétrica $\text{CH}_3$
1252	Tensión $\text{Si-C}$ , deformación simétrica $\text{Si-CH}_3$
1167	Vibración esquelética $\text{CH}_3$ ,
1108	Tensión asimétrica $\text{Si-OSi}$ ó $\text{Si-OC}$
1077	Tensiones simétrica $\text{Si-O-Si}$ , tensión asimétrica $\text{Si-O-C}$
1400-1000	Tensión $\text{C-N}$
945	Deformación $\text{Si-OH}$
839, 795	Vibraciones esqueléticas $\text{CH}_3$ , $\text{CH}_2$ , $\text{NH}_2$ vibraciones esqueléticas $\text{Si-CH}_3$ ( $860\text{-}760\text{ cm}^{-1}$ ); $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ : $\sim 855, \sim 800\text{ cm}^{-1}$ , tensión $\text{Si-C}$ ( $850\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ ), deformación $\text{NH}$ fuera del plano ( $900\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ ), tensiones $\text{Si-O-C}$ ( $850\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ )

## REFERENCIAS

- [1] L. Ramajo, M. Reboredo y M. Castro, *Composites: Part A*, 36, 1267 (2005).
- [2] Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials. Norma ASTM: D5045-99.
- [3] S. Kim y A.M. Palomino, *Applied Clay Science*, 45, 270 (2009).
- [4] H.H. Murray, *Applied Clay Science*, 5, 379 (1991).
- [5] G. Galán-Huertos, J.L. Martín-Vivaldi, Generic classification of the Spanish kaolin deposits and their typology, *Proceedings of the Int. Clay Conference*, Madrid, (1972).
- [6] R. Nieto, Síntesis, Caracterización y Análisis Mecánico de una nueva familia de nanocompuestos arcillas-poliacetato de vinilo. Proyecto de fin de carrera. Universidad Carlos III De Madrid., (2004).
- [7] J.D. Diniz Melo, T.C. Carvalho Costa, A.M. Medeiros, C.A. Paskocimas, *Ceramics International*, 36, 33 (2010).
- [8] J. Madejová y P. Komadel, *Clays and Clay Minerals*, 49, 410 (2001).
- [9] J.J. Tunney y C. Detellier, *Chem Mater*, 8, 927 (1996).
- [10] Y. Deng, G. Norman White y J.B. Dixon, *Journal of Colloid and Interface Science*, 250, 379 (2002).
- [11] Y. Li, B. Zhang y X. Pan, *Composites Science and Technology*, 68, 1954 (2008).
- [12] A. La Iglesia, A.J. Aznar, *Journal of Materials Science*, 31, 4671 (1996).
- [13] J.E. Gardolinski, H.P. Martins Filho y F. Wypych, *Quim. Nova*, 26, 30, (2003).
- [14] M.H. Abdel Rehim, A.M. Youssef, H.A. Essawy, *Mater. Chem. Phys.*, 119, 546 (2010).
- [15] P.G. Rouxhet, H. Jacobs, O. Anton y col., *Clay Minerals*, 12, 171 (1977).
- [16] X. Zhang y Z. Xu, *Materials Letters*, 61, 1478 (2007).
- [17] T.A. Elbokl y C. Detellier, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67, 950 (2006).
- [18] S. Olejnik, L.A.G. Aylmore, A.M. Posner y col., *J Phys Chem*, 72, 241 (1968).
- [19] G. Socrates, *Infrared Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts*, Ed. Wiley: Chichester, Inglaterra (1994).
- [20] M. Avram y GH.D. Mateescu, *Spectroscopie Infrarouge*, Ed. Tehnica: Bucuresti, Rumania (1966).
- [21] J. Kotrla, L. Heeribout, L. Kubelková et al, *J Phys Chem, B*, 102, 2454 (1998).
- [22] T. Itagaki y K. Kuroda, *J Mater Chem*, 13, 1064 (2003).

- [23] E. Pretsch, T. Clerc, J. Seibl y W. Simon, Tablas para la elucidación estructural de compuestos orgánicos por métodos espectroscópicos, Ed. Alhambra: Madrid, España (1980).
- [24] N. Poisson, G. Lachenal y H. Sautereau, *Vibrat.Spectrosc.*, 12, 237 (1996).
- [25] C. Ramírez, M. Rico, A. Torres y colaboradores, *European Polymer Journal*, 44, 3035 (2008).
- [26] J.C. Cabanelas, “Polisiloxanos reactivos. Agentes de Compatibilización y curado”, Tesis Doctoral, Universidad Carlos III De Madrid, (2000).
- [27] L.Y. Ma, H.Y. Wang, H.Xie y col., *Spectrochim Acta (Part A)*, 60, 1865 (2004).
- [28] R. Sjöback , J. Nygren y M. Kubista, *Spectrochim. Acta (Part A)*, 51: L7, (1995).
- [29] J. González-Benito, “Modificación superficial de fibras de vidrio. Microestructura, propiedades y degradación”, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, (1999).
- [30] J. González-Benito, J.C. Cabanelas, A. J. Aznar y col., *J. Applied Polymer Science*, 62, 375 (1996).
- [31] J. González-Benito, A.J. Aznar y J. Baselga, *J. Materials Process. Tech.*, 92-93, 129 (1999).
- [32] D. Olmos, “Materiales compuestos epoxi-sílice: estudio de interfases”, Tesis Doctoral, Universidad Carlos III De Madrid, (2003).



## Capítulo IV. Proceso de Intercalación de DMSO y Estudio Cinético





## **CAPÍTULO 4: PROCESO DE INTERCALACIÓN DE DIMETILSUFÓXIDO EN CAOLÍN Y ESTUDIO CINÉTICO DE ESTE PROCESO**

Durante las últimas décadas ha habido un interés considerable en los silicatos laminares intercalados con distintos disolventes, no sólo debido a su uso potencial como catalizadores, soportes de catalizadores o sorbentes selectivos, rellenos de intercambiadores iónicos, en dispositivos electroquímicos, en membranas, etc.[1,2], sino también, debido a la posibilidad de usar estos complejos como precursores de reacciones de intercalación adicionales para obtener materiales compuestos de matriz polimérica. Con ellos se puede facilitar la intercalación de cadenas poliméricas consiguiéndose incluso en algunos casos la exfoliación [3-8]. Además, los minerales arcillosos, debido a su habilidad de formar intercalados, también se investigan como sustancias modelo en procesos foto-físicos y foto-químicos [9].

Las ventajas generales de utilizar silicatos laminares en las aplicaciones mencionadas son su abundancia, ubicuidad y bajo coste. Por otra parte, si se emplean como rellenos en materiales compuestos poliméricos, ofrecen la posibilidad de aumentar considerablemente algunas propiedades con tan solo añadir pequeñas cantidades del material laminar cuando éste se dispersa adecuadamente en la matriz produciéndose la exfoliación, debido a que presentan elevada superficie específica y relación de aspecto [4,10-13]. Asimismo, los silicatos laminares no presentan los riesgos para la salud asociados al uso de otros rellenos tales como los refuerzos de fibra corta [10].

Por todas las razones mencionadas, se han realizado muchas investigaciones a fin de estudiar compuestos intercalados inorgánico-orgánicos y la mayoría de ellas se centran en el grupo arcilloso de las esmectitas. Algunos investigadores han estudiado la cinética de descomposición del compuesto intercalado caolín-dimetilsulfóxido [2], mientras que otros enfocaron su atención en el estudio teórico de las interacciones entre el grupo de las arcillas caoliníticas con pequeñas moléculas orgánicas [1].

Es evidente que estudiar el proceso de intercalación tiene unas implicaciones prácticas importantes desde un punto de vista industrial si se quieren incorporar estos procesos a la producción de materiales compuestos intercalados. Una de las variables fundamentales en todos los procesos es el tiempo por lo que conocer la cinética de

intercalación es fundamental. Sin embargo, hasta el momento no parece que exista ningún trabajo sobre el estudio cinético del proceso de intercalación del caolín con dimetilsulfóxido (DMSO).

Por este motivo, en este trabajo se ha llevado a cabo un estudio de la cinética de intercalación del dimetilsulfóxido entre las láminas de caolín. Para ello, se puso en contacto en forma de suspensión el caolín de partida con una mezcla de dimetilsulfóxido y agua a cuatro temperaturas distintas. Las muestras se caracterizaron mediante difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier. La energía de activación del proceso de intercalación del DMSO entre las láminas de caolín se obtuvo a partir de los patrones de difracción de los materiales intercalados en función del tiempo de inmersión o suspensión a las distintas temperaturas estudiadas.

#### **4.1.- Parte experimental**

##### **4.1.1.- Preparación de los derivados caolín-dimetilsulfóxido (C-DMSO)**

Los derivados caolín-dimetilsulfóxido se prepararon mezclando 63 gramos de caolín con 420 mL de DMSO y 39 mL de agua destilada (o cantidades que cumplieron con dichas proporciones: 11% en peso de caolín, 82% en peso de DMSO y 7% en peso de agua destilada). Cada mezcla se puso en un matraz de dos bocas cerrado con tapones herméticos, se agitó un par de minutos y se puso en un baño de silicona a la temperatura estudiada (60, 50, 45 y 40°C), manteniéndose en constante agitación durante los tiempos bajo estudio mediante agitadores mecánicos. El control térmico se llevó a cabo mediante el empleo de dos termómetros sumergidos en los baños de silicona con una precisión de  $\pm 0,1$  °C.

El seguimiento del proceso de intercalación se realizó tomando alícuotas de 8 mL de la suspensión preparada cada cierto tiempo, durante varios días, a las cuatro temperaturas estudiadas. Este proceso se realizó hasta que los resultados ofrecieron datos que aseguraban que la intercalación del dimetilsulfóxido se mantenía constante. Los datos para llevar a cabo el estudio cinético de la intercalación del DMSO en las galerías del caolín se obtuvieron a partir del análisis de los picos de difracción en los difractogramas de rayos X de las alícuotas extraídas, tal como se explica en el apartado 4.2.2. Cada una de las alícuotas se centrifugó durante 15 minutos a 100 r.p.m., secando posteriormente

el residuo sólido a vacío y conservando las muestras resultantes a temperaturas comprendidas entre 2 y 4 °C.

#### 4.1.2.- Equipos y parámetros experimentales

##### 4.1.2.1.- Caracterización mediante difracción de rayos X, DRX

Se empleó un difractómetro Philips X'Pert, con rendijas de difracción y antidispersión de 1°, contador proporcional, con filtro de Ni y radiación  $K\alpha$  (Cu) con una longitud de onda  $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ , a un voltaje de 40 kV y una intensidad de 40 mA. Las medidas se tomaron a ángulos  $2\theta$  entre 3-30°. El análisis se llevó a cabo utilizando el programa Philips X'Pert Graphics and Identify.

Las muestras se prepararon mediante la técnica del polvo no orientado policristalino. Para ello las muestras se molieron algunos minutos en un mortero y el polvo obtenido se colocó en portamuestras de aluminio, promoviendo una orientación al azar de los fragmentos cristalinos. En la figura 4.1 se muestra un esquema del método de preparación de las muestras para su observación por difracción de rayos X.

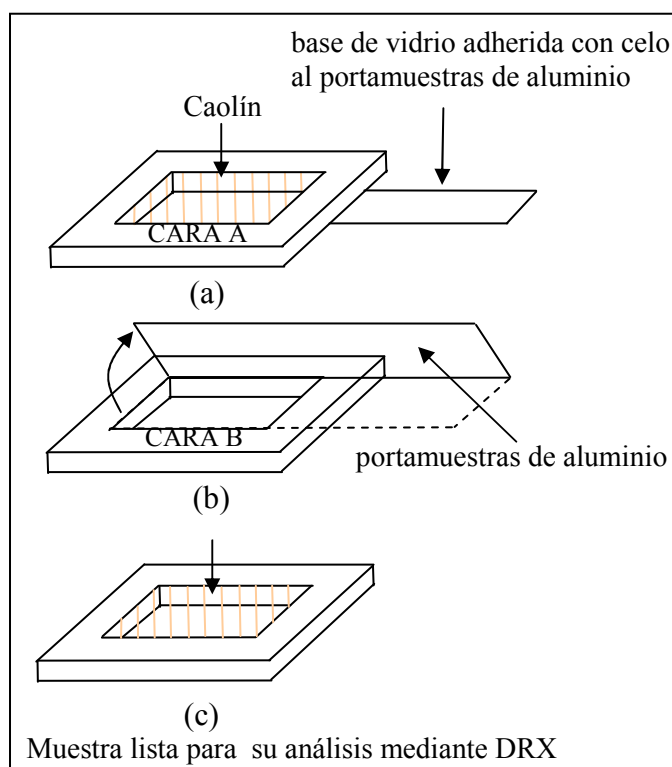


Figura 4.1.- Método de preparación de las muestras para su observación por difracción de rayos X.

#### **4.1.2.2.- Caracterización mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, FTIR**

La caracterización mediante FTIR se realizó en la región del infrarrojo medio. Se emplearon muestras dispersadas en bromuro potásico (KBr) en forma de pastillas mediante el procedimiento descrito a continuación.

Cada muestra se muele durante cinco minutos en un mortero de ágata y se mezcla con KBr en una proporción del 0,5% en peso, concentración que resulta adecuada para el seguimiento de las bandas comprendidas entre  $3300\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ , pues son las ofrecen la mayor información referente a la interacción entre el caolín y las distintas moléculas intercaladas durante su modificación.

Posteriormente, la mezcla de la muestra y KBr se introduce en un troquel adecuado para formar pastillas de 10 mm de diámetro mediante aplicación de una presión aproximada de 100 bares. Como blanco (background) se utiliza una pastilla constituida únicamente por KBr, preparada de la misma forma.

Las condiciones espectrales se fijaron en 10 barridos entre  $4000\text{ y }400\text{ cm}^{-1}$  y una resolución de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

#### **4.1.2.3.- Caracterización mediante microscopía electrónica de barrido, SEM**

Se empleó un microscopio electrónico de barrido Philips XL30. Para obtener imágenes del polvo de caolín se utilizó la señal proveniente de los electrones secundarios generados a partir de un haz de electrones primarios procedente de la aplicación de un potencial de 10 kV.

Las muestras en polvo de los derivados de caolín y dimetilsulfóxido, (C-DMSO) se colocaron sobre cinta adhesiva (de doble cara) de grafito en portamuestras adecuados para su observación y posteriormente se recubrieron con oro, mediante el método de deposición catódica (sputtering). Se obtuvieron imágenes a 2500, 6500, 20000 y 3500 aumentos.

## 4.2.- Resultados y discusión

### 4.2.1.- Caracterización del derivado C-DMSO

A modo de ejemplo, en este apartado se discutirán los resultados de la caracterización mediante difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier de los compuestos C-DMSO obtenidos a 60°C. El resto de muestras obtenidas preparadas a diferentes temperaturas mostraron difractogramas de rayos X y espectros FTIR similares.

La figura 4.2 (a) muestra los difractogramas del caolín de partida y de los compuestos C-DMSO obtenidos a distintos tiempos de reacción. En las muestras intercaladas C-DMSO se observa la aparición de nuevos máximos de difracción, entre los que destaca el máximo  $K_{1INT}$ , asociado al plano cristalino (001) situado a un ángulo  $2\theta = 7,85^\circ$  y que corresponde a un espaciado  $d = 1,12$  nm. La presencia de este máximo de difracción confirma el aumento del espaciado interlaminar del caolín de partida, cuya primera reflexión basal se sitúa a un ángulo  $2\theta = 12,35^\circ$ , que corresponde a una distancia interlaminar  $d = 0,72$  nm. (Figura 4.2 (b)). También se observa la aparición de otros máximos de difracción de menor intensidad, situados a ángulos  $2\theta = 15,79^\circ$  y  $23,77^\circ$ , correspondientes a los planos cristalinos (002) ( $K_{2INT}$ ) y (003) ( $K_{3INT}$ ) de los derivados C-DMSO, respectivamente [4,7].

La figura 4.2 (b) es una ampliación de los patrones de difracción de la figura 4.2 (a), centrada en las regiones correspondientes a las primeras reflexiones del caolín y de los derivados C-DMSO. Se puede observar cómo disminuye gradualmente la intensidad del máximo de difracción  $K_1$  del caolín, al mismo tiempo que aumenta la intensidad del máximo  $K_{1INT}$ , en los derivados C-DMSO, indicando el incremento progresivo de la proporción de caolín intercalado con DMSO.

Se propone como avance del proceso de intercalación el cambio relativo de los picos que aparecen o desaparecen en los distintos difractogramas. En este sentido la ecuación 4.1. reflejaría el grado de avance del proceso de intercalación de DMSO entre las láminas de caolín a un tiempo  $t$  de reacción:

$$\boxed{\% \text{Avance de la reacción} = \frac{A_{1,0} - A_{1,t}}{A_{1,0}} * 100} \quad (4.1)$$

donde:

$A_{1,0}$  = Área de la reflexión  $K_1$  del caolín a tiempo cero (caolín de partida)  
 $A_{1,t}$  = Área de la reflexión  $K_1$  del caolín que queda sin intercalar a los distintos tiempos de reacción

En la figura 4.2 (b) se indican las regiones correspondientes a las áreas  $A_{1,0}$  y  $A_{1,t}$ . Cabe señalar que todos los difractogramas de rayos X se normalizaron respecto al máximo de difracción del cuarzo, situado a un ángulo  $2\theta = 26,75^\circ$  correspondiente a un espaciado de  $3,33 \text{ \AA}$  y que en principio se supone debería permanecer constante durante los procesos de intercalación estudiados. Esta normalización se efectuó con el objetivo de evitar variaciones en la intensidad de los máximos de difracción debidas a condiciones experimentales como pueden ser pequeñas variaciones en la cantidad de muestra, intensidad de la fuente de radiación, etc.

Se observa que el máximo de difracción del caolín  $K_1$  disminuye notablemente de intensidad hasta aproximadamente las 23 horas de reacción, momento en el cual la reacción parece estabilizarse, alcanzándose un grado de avance de la reacción de aproximadamente un 92 %, de acuerdo a la ecuación 4.1. El experimento continúa hasta las 48 horas de reacción, tiempo en el que el grado de avance de la intercalación es de aproximadamente un 94 %, lo que implica la presencia de un pequeño porcentaje de caolín que no ha sufrido intercalación y que queda reflejado en los difractogramas como un hombro de intensidad muy pequeña en la posición de  $K_1$ .

Este comportamiento es bastante similar al encontrado cuando se considera el máximo de difracción que se ha denominado  $K_2$  tal y como se refleja en los resultados que se presentan en la figura 4.2 (a).

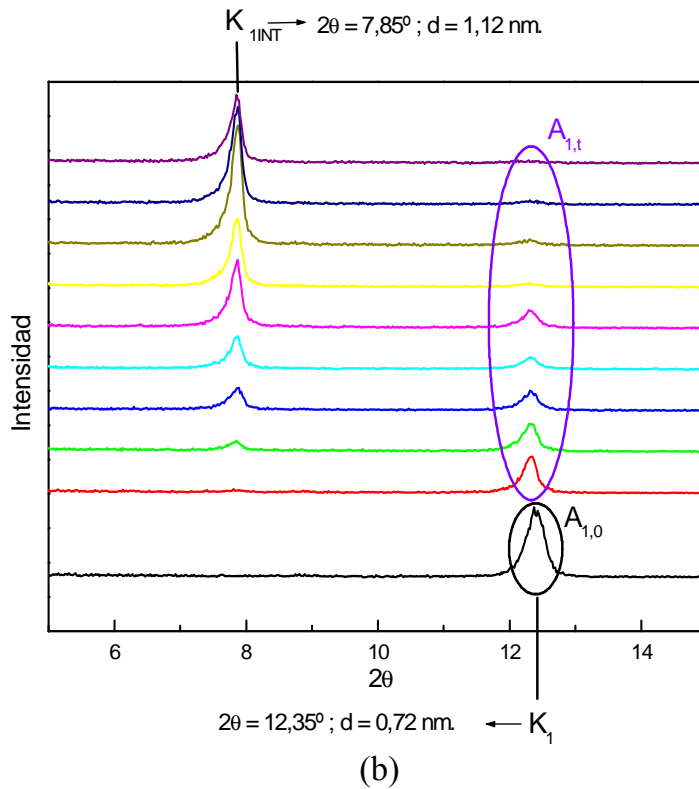
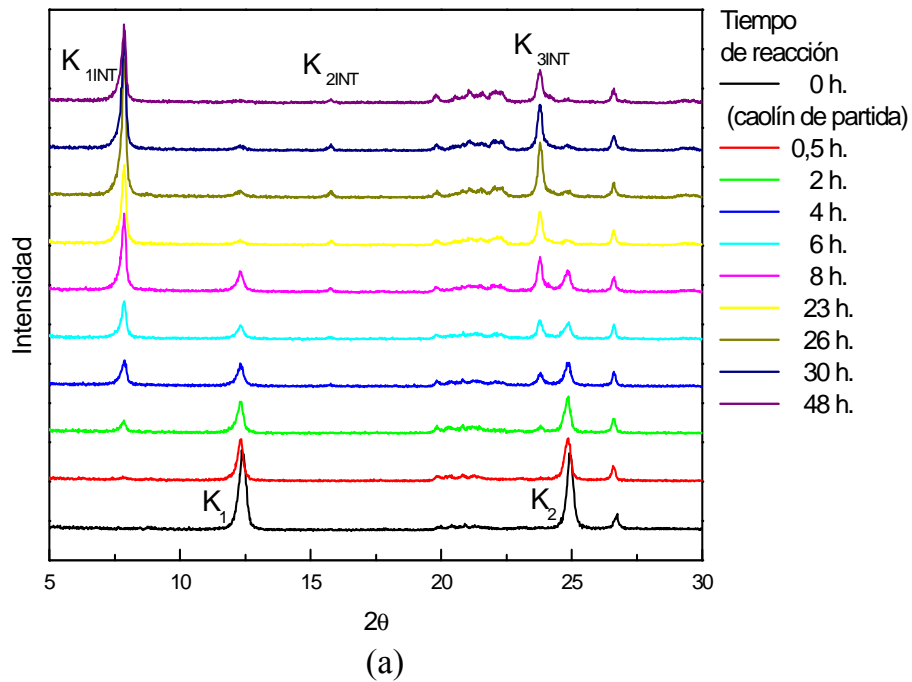


Figura 4.2.- (a) Difractogramas de rayos X del caolín de partida y de los derivados C-DMSO a distintos tiempos de reacción a 60 °C; (b) Detalle de los difractogramas anteriores, centrados en las regiones que muestran las primeras reflexiones del caolín ( $K_1$ ) y de los derivado C-DMSO ( $K_{1INT}$ ).



En la figura 4.2 también se observa que a medida que avanza la reacción aparecen unos picos de poca intensidad situados a ángulos  $2\theta$  de entre  $20^\circ$  y  $23^\circ$ . Según otros investigadores estos máximos de difracción de baja intensidad estarían relacionados con el grado de orden estructural del caolín, siendo muy sensibles a la abundancia de ciertos defectos como los desplazamientos interlaminares [14]. En otros trabajos la asignación de estas reflexiones (ángulos  $2\theta$  de entre  $20^\circ$  y  $21^\circ$ ) se asoció a la presencia de óxidos de Si y Al y también a la presencia de abundantes defectos relacionados con desplazamientos interlaminares [15].

El incremento del espaciado interlaminar de 0,4 nm en los derivados C-DMSO, respecto al caolín sin modificar, que se refleja en el desplazamiento de la primera reflexión basal desde  $K_1$  hasta  $K_{INT}$ . (figura 4.2 (b)), indica que el DMSO ha penetrado entre las láminas de caolín. Considerando que el diámetro de la molécula de DMSO es de aproximadamente 0,7 nm [4], existe una diferencia de aproximadamente 0,3 nm entre el incremento del espaciado interlaminar y el diámetro de la molécula huésped. Esta diferencia se puede justificar suponiendo que uno de los grupos metilo de las moléculas de dimetilsulfóxido se sitúa dentro de los huecos formados en las capas tetraédricas de sílice de las láminas del caolín, mientras que el otro grupo metilo se sitúa casi paralelamente a éstas [1,4,16,17]. Por otro lado, se ha publicado que los grupos hidroxilo del caolín forman ángulos de inclinación de entre  $50^\circ$  y  $75^\circ$  con los planos laminares [8].

La figura 4.3 muestra un esquema de cómo sería la estructura del compuesto intercalado C-DMSO, considerando la descripción realizada previamente.

En la figura 4.4 se muestran, en la región comprendida entre  $2700$  y  $3900\text{ cm}^{-1}$ , los espectros infrarrojos del caolín de partida y del derivado C-DMSO obtenido a las 48 horas de reacción. En dicha figura se esquematizan además la asignación de las bandas en el compuesto C-DMSO.

Se puede observar que las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los grupos OH de la superficie interna de las láminas, situadas a  $3697$ ,  $3672$  y  $3652\text{ cm}^{-1}$  (véase el apartado 3.2.1 del capítulo 3) sufren cambios debido a la intercalación de DMSO entre las láminas de caolín. Estos cambios reflejan nuevas interacciones entre

las moléculas intercaladas y las láminas de la arcilla. Por otra parte, en otros trabajos de investigación se ha publicado que es improbable que la banda situada a  $3620\text{ cm}^{-1}$ , asignada a la tensión del grupo OH interno del caolín, se vea afectada por este proceso de intercalación, debido a su posición estructural [2,18]. Sin embargo, la banda que refleja las vibraciones de deformación del OH interno del caolín, situada a  $913\text{ cm}^{-1}$ , sí sufre alteraciones debido a la intercalación de dimetilsulfóxido entre las láminas de caolín como se describirá más adelante, lo que parece indicar que el OH interno se ve afectado de alguna forma por el proceso de intercalación.

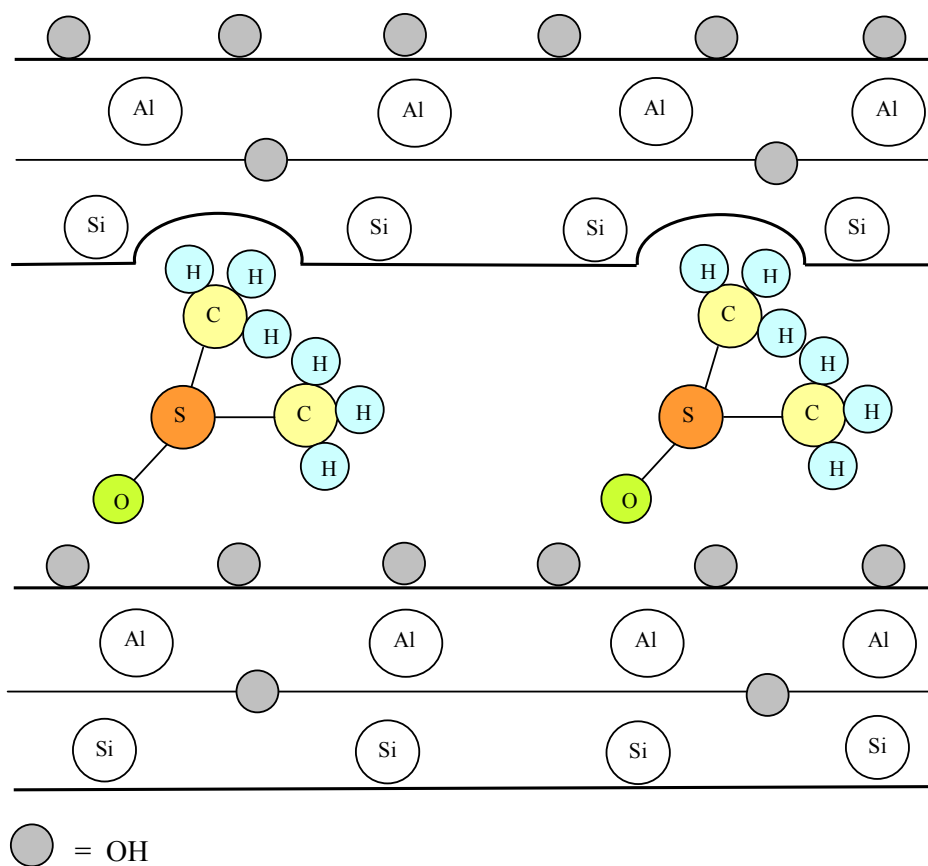


Figura 4.3.- Estructura del derivado de caolín intercalado con DMSO, C-DMSO [1,4,8,16,17].

Por otra parte, se observa la aparición de tres nuevas bandas en esta región situadas a  $3664$ ,  $3540$ ,  $3503\text{ cm}^{-1}$  y dos nuevas bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los grupos CH, situadas a  $3023$  y  $2937\text{ cm}^{-1}$ .

Para mayor claridad la figura 4.5 muestra los espectros infrarrojos del caolín y de los compuestos C-DMSO obtenidos a distintos tiempos de reacción, en la región comprendida entre 3300 y 3900  $\text{cm}^{-1}$ .

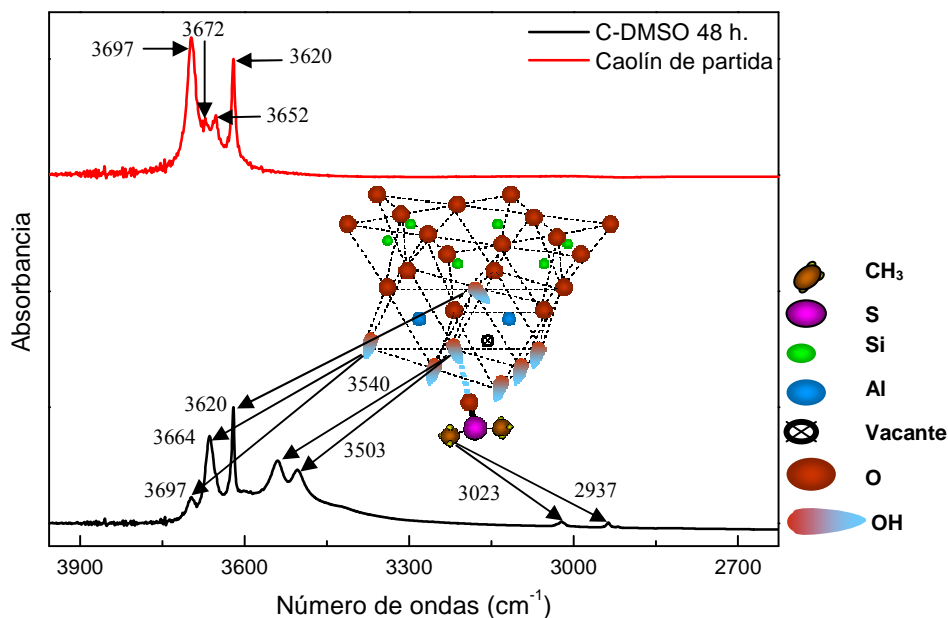


Figura 4.4.- Detalle de los espectros FTIR del caolín de partida (rojo) y del compuesto C-DMSO (negro) a las 48 h de reacción y 60 °C.

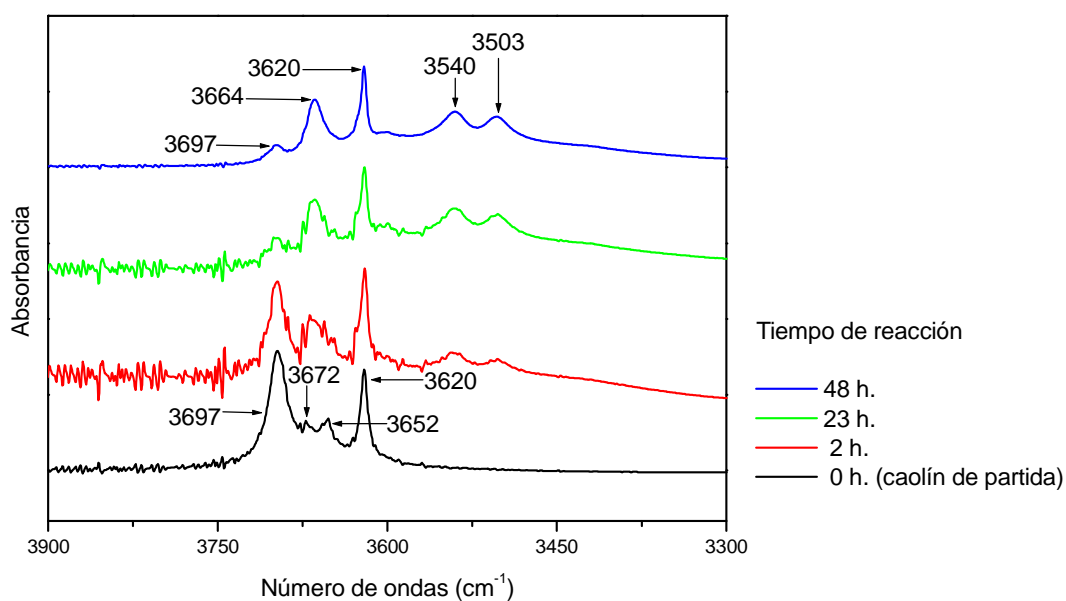


Figura 4.5.- Espectros FTIR del caolín de partida (negro) y de los compuestos C-DMSO obtenidos a las 2 h (rojo), 23 h (verde) y 48 h (azul) de reacción, a 60 °C.

Se observa que la banda situada a  $3697\text{ cm}^{-1}$  disminuye de intensidad significativamente a medida que avanza el proceso de intercalación y que las bandas del caolín de partida situadas a  $3652$  y  $3672\text{ cm}^{-1}$  desaparecen progresivamente, siendo reemplazadas por la nueva banda localizada a  $3664\text{ cm}^{-1}$ .

Por otro lado, en trabajos de investigación previos se ha indicado que el oxígeno del grupo sulfonilo ( $\text{S}=\text{O}$ ) de las moléculas de DMSO interacciona a través de enlaces de hidrógeno con los grupos hidroxilo de las capas octaédricas de las láminas del caolín [1,16] y que la migración del DMSO a través de la galería interlaminaar tiene lugar mediante un mecanismo de difusión [4]. Las dos nuevas bandas situadas a  $3540$  y  $3503\text{ cm}^{-1}$  reflejan las tensiones de algunos de los grupos OH de la superficie interna de caolín que forman enlaces de hidrógeno moderadamente fuertes con el oxígeno del dimetilsulfóxido (véase la figura 4.4). Debido a los enlaces de hidrógeno formados en los derivados C-DMSO, las moléculas de DMSO intercaladas quedan absorbidas durante el secado del material impidiendo el colapso de las láminas [3].

De esta manera parece que se ratifica o se evidencia con más claridad la intercalación de las moléculas de DMSO entre las láminas de caolín [18,19] al complementarse estos resultados con los obtenidos a partir de la difracción de rayos X.

Los cambios observados en esta región del espectro implican que ha habido una reducción de las fuerzas de atracción electrostáticas interlaminares debido a la interposición de las moléculas de DMSO. Lo anterior se puede explicar considerando la creación de nuevos enlaces de hidrógeno entre las moléculas intercaladas y algunos de los grupos hidroxilo de la superficie interna de las láminas que dan lugar a la separación de las láminas de caolín [20]. Cada molécula de DMSO interacciona con dos grupos OH de la superficie interna del caolín [1]. En el derivado C-DMSO las bandas situadas a  $3697$  y  $3664\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a grupos hidroxilo de la superficie interna que no forman enlaces de hidrógeno [21]. Otros autores atribuyen la banda situada a  $3664\text{ cm}^{-1}$  a la vibración de tensión del grupo hidroxilo de la superficie interna que forma enlaces de hidrógeno con el dimetilsulfóxido [22, 23].

La figura 4.4 muestra que en el derivado C-DMSO aparecen dos nuevas bandas en la región de las tensiones CH, situadas a  $3023$  y  $2937\text{ cm}^{-1}$ , las cuales provienen del desplazamiento de las bandas del dimetilsulfóxido que reflejan las tensiones asimétrica y simétrica de los grupos  $\text{CH}_3$  [21], situadas en este caso a  $3002$  y  $2916\text{ cm}^{-1}$  (véase la tabla 3.2 del capítulo 3). Este desplazamiento parece indicar que en estado intercalado los grupos metilo del dimetilsulfóxido se encuentran influenciados por las superficies laminares del caolín [24,25].

En la figura 4.6 se muestran los espectros infrarrojos del caolín de partida y del derivado C-DMSO obtenido a las 48 h de reacción, en la región comprendida entre  $2800$  y  $3100\text{ cm}^{-1}$  y se observa que además de las bandas situadas a  $3022$  y  $2937\text{ cm}^{-1}$ , existe una banda de mínima intensidad situada a  $2919\text{ cm}^{-1}$  (que algunos autores han asignado a la tensión simétrica CH) y un hombro a  $3031\text{ cm}^{-1}$ . La aparición de todas estas bandas sugiere que, al menos, dos tipos distintos de enlaces CH podrían estar presentes en el derivado C-DMSO (unos orientados hacia los grupos OH de la superficie interna y otros hacia la superficie siloxánica Si-O-Si) [18].

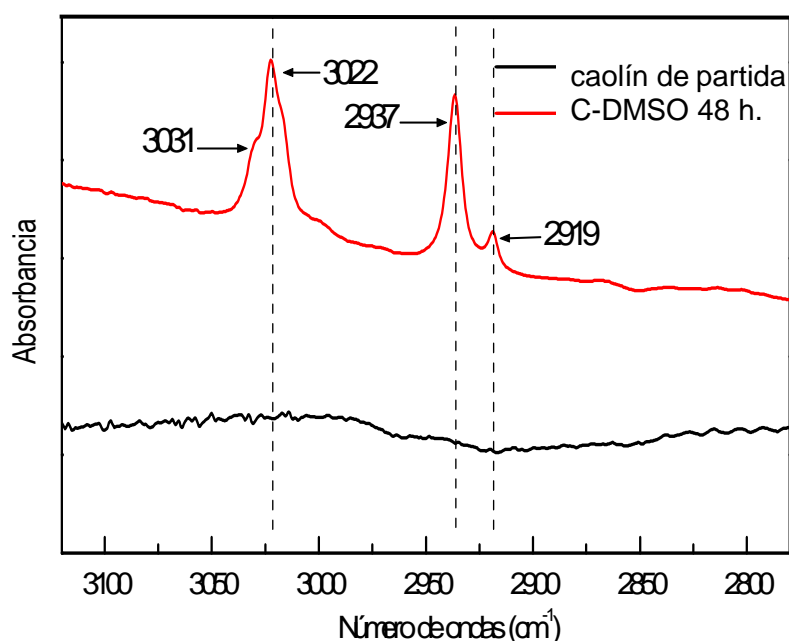


Figura 4.6.- Espectros infrarrojos del caolín de partida (negro) y del derivado C-DMSO (rojo), obtenido a las 48 h de reacción, a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , en la región comprendida entre  $2800$  y  $3100\text{ cm}^{-1}$ .

En la figura 4.7 se muestran los espectros infrarrojos del caolín de partida y de los compuestos C-DMSO obtenidos a distintos tiempos de reacción, en la región comprendida entre 750 y 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

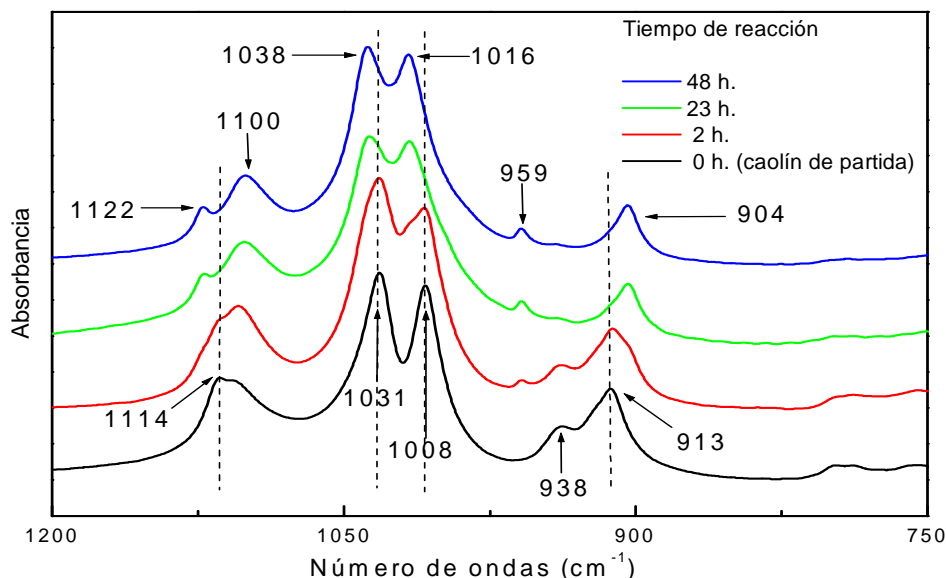


Figura 4.7.- Espectros infrarrojos del caolín de partida (negro) y de los compuestos C-DMSO obtenidos a las 2 h (rojo), 23 h (verde) y 48 h (azul) de reacción, a 60 °C, en la región comprendida entre 750 y 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

Se observa que la banda del caolín situada a 1114  $\text{cm}^{-1}$ , asignada a tensiones Si-O (véase la tabla 3.1 del capítulo 3) y formada inicialmente por un pico y un hombro se transforma en dos bandas, situadas a 1122  $\text{cm}^{-1}$  y 1100  $\text{cm}^{-1}$ , en el derivado C-DMSO. Y. Deng y colaboradores observaron un comportamiento parecido en éste tipo de sistemas intercalados. Ellos han informado de la existencia de un desajuste estructural entre las capas tetraédricas y las capas octaédricas del caolín que conduce a la existencia de tensión estructural. Han especulado con que esta tensión se libera durante el proceso de intercalación, y que ello ocasionaría cambios en la estructura del caolín durante este proceso [26].

Por otro lado, la figura 4.7 muestra que las dos bandas del caolín de partida situadas a 1008  $\text{cm}^{-1}$  y 1031  $\text{cm}^{-1}$ , que también reflejan tensiones Si-O (véase la tabla 3.1), se desplazan hacia valores de 1016 y 1038  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente, a medida que avanza el proceso de intercalación. Estos cambios pueden atribuirse a que estas bandas se

encuentran superpuestas a bandas de tensión del grupo sulfóxido del dimetilsulfóxido. Algunos investigadores han encontrado que estos desplazamientos sugieren un aumento de la fuerza de los enlaces Si-O en la arcilla intercalada [26]. Asimismo se observa la aparición de una banda de intensidad mínima situada a  $959\text{ cm}^{-1}$ , asignada a modos vibraciones de balanceo de los grupos metilo,  $\text{CH}_3$ , del dimetilsulfóxido [24].

Finalmente se puede observar la desaparición progresiva de la banda situada a  $938\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda se asigna a la deformación de los grupos hidroxilo de la superficie interna del caolín (véase la tabla 3.1 del capítulo 3), confirmando que las moléculas intercaladas de dimetilsulfóxido forman enlaces de hidrógeno con estos grupos hidroxilo, tal como se reflejaba en la región correspondiente a las tensiones de los grupos OH del caolín. Además, la banda situada a  $913\text{ cm}^{-1}$  en el caolín y que se asigna a la deformación de los hidroxilos internos, disminuye de intensidad y se desplaza hasta  $904\text{ cm}^{-1}$  en el derivado C-DMSO. Este resultado sugiere que debe existir algún tipo de interacción, quizás repulsiva, entre uno de los grupos metilo del dimetilsulfóxido, que podría estar ubicado en las cavidades de las superficies silícicas de las láminas de caolín y el hidroxilo interno de la arcilla [27].

Algunos autores han asignado la banda situada a  $904\text{ cm}^{-1}$  a la deformación de los grupos hidroxilo de la superficie interna del caolín que forman enlaces de hidrógeno con el grupo S=O del dimetilsulfóxido [22] mientras que otros autores que trabajaron con sistemas parecidos, han indicado que esta banda es el resultado del desplazamiento de las bandas situadas a  $938$  y  $913\text{ cm}^{-1}$ , asignadas a las vibraciones de deformación de los grupos hidroxilo de la superficie interna y de los grupos hidroxilo internos del caolín de partida, respectivamente (véase la tabla 3.1 del capítulo 3) [26]. Estos desplazamientos implicarían que ambos tipos de hidroxilos se verían perturbados por el proceso de intercalación. Este comportamiento podría ser debido a cambios en las configuraciones de los tetraedros de sílice en el derivado C-DMSO, respecto al caolín de partida, pues este hecho podría cambiar algo el ambiente químico de los grupos hidroxilo internos. Estos mismos investigadores formularon la hipótesis de que en el proceso de intercalación se debe liberar tensión estructural del caolín, siendo la “estructura relajada” la posible causa de los cambios previamente descritos [26].

En la figura 4.8 se muestran las micrografías de SEM del caolín de partida y del derivado C-DMSO obtenido a 60°C a las 48 horas de reacción, a dos aumentos distintos, con el objetivo de comparar las posibles diferencias existentes entre ambos compuestos.

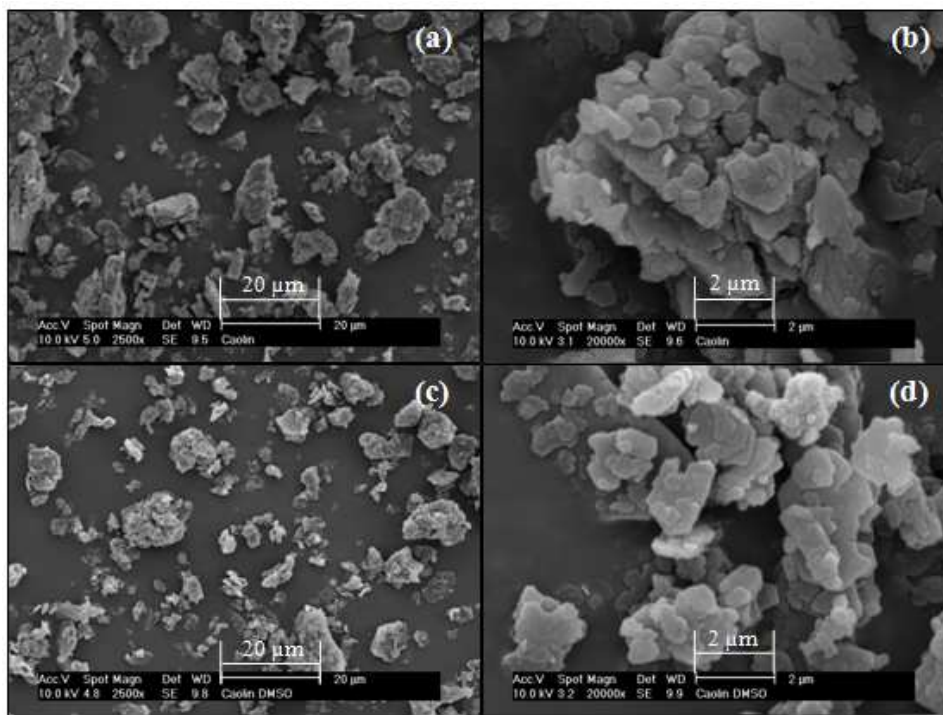


Figura 4.8.- Micrografías de SEM de: (a) y (b) el caolín de partida y (c) y (d) el derivado C-DMSO obtenido a 60 °C y a las 48 h de reacción, con 2500 y 20000 aumentos.

En la figura 4.8 se observa que no hay diferencias significativas entre el caolín de partida y el modificado con DMSO, aunque una observación en profundidad de las imágenes parece indicar que en el derivado C-DMSO se ha logrado una menor agregación de las partículas de caolín, debido probablemente al proceso de preparación de este compuesto y/o a las interacciones químicas existentes entre las moléculas de dimetilsulfóxido y las láminas de caolín, que estarían disminuyendo las interacciones interlaminares.

#### 4.2.2.- Estudio de la cinética de intercalación del DMSO entre las láminas de caolín

El estudio cinético del proceso de intercalación del DMSO en las galerías del caolín se llevó a cabo mediante el análisis de los difractogramas de rayos X de los compuestos



C-DMSO formados a distintos tiempos de reacción, a las cuatro temperaturas estudiadas (40, 45, 50 y 60 °C).

A modo de ejemplo, en la figura 4.9 se muestran los patrones de difracción del caolín de partida y de los derivados C-DMSO en función del tiempo de reacción obtenidos a 40°C y se observa la disminución progresiva del máximo de difracción original del caolín de partida,  $K_1$ , localizado a un ángulo que representa un espacio interlaminar de 0,72 nm, a medida que aumenta gradualmente el máximo de difracción del intercalado C-DMSO,  $K_{1INT}$ , situado a un ángulo que representa un espaciado interlaminar de 1,12 nm. La aparición de este nuevo máximo de difracción refleja el incremento del espacio interlaminar debido a la intercalación del dimetilsulfóxido en las galerías de la arcilla. Estos cambios, similares a los observados en los intercalados C-DMSO obtenidos a 60°C (véase el apartado 4.2.1) se observaron también en los difractogramas de los intercalados C-DMSO obtenidos en los experimentos llevados a cabo a 45 °C y 50°C.

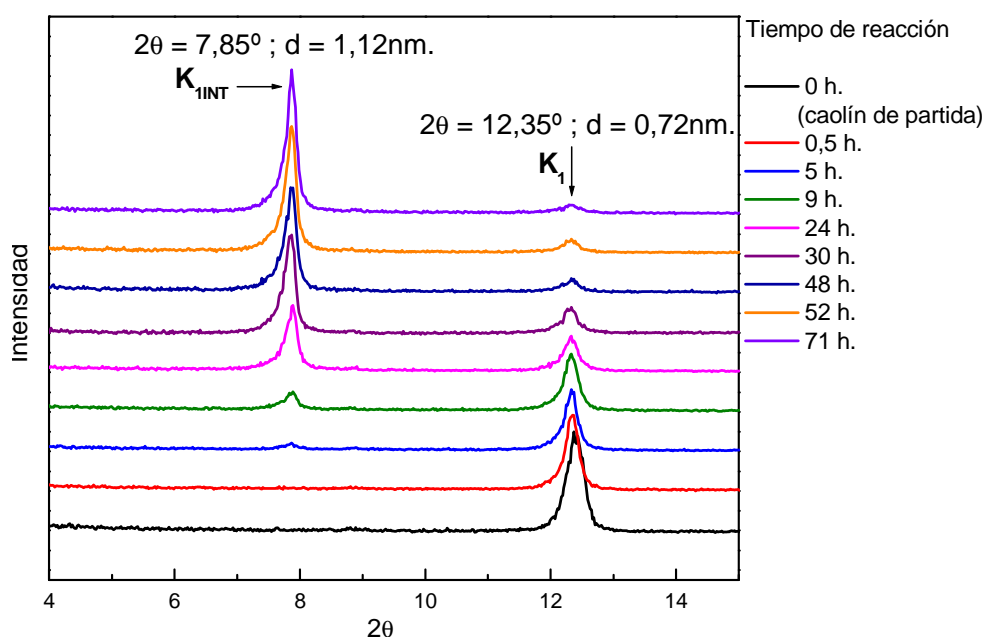


Figura 4.9.- Difractogramas de rayos X del caolín de partida y de los derivados C-DMSO obtenidos a distintos tiempos de reacción, a una temperatura de 40 °C.

A partir de las áreas de los picos de difracción del caolín de partida y de los intercalados C-DMSO formados a distintos tiempos de reacción, a las cuatro temperaturas estudiadas, se representaron las curvas cinéticas a partir de la representación de las

conversiones (grado de intercalación) obtenidas mediante las ecuaciones 4.2 y 4.3 frente al tiempo de intercalación (véase la figura 4.10).

$$r_{1i} = \frac{A_{Ci}}{A_{Ci} + A_{CDi}} \quad (4.2)$$

$$r_{2i} = \frac{A_{CDi}}{A_{Ci} + A_{CDi}} \quad (4.3)$$

donde:

$A_{Ci}$  = Área de la reflexión  $K_1$  del caolín, a un tiempo de reacción “i”.

$A_{CDi}$  = Área de la reflexión  $K_{1INT}$  del intercalado C-DMSO, a un tiempo de reacción “i”.

Las curvas obtenidas a partir de las ecuaciones 4.2 y 4.3, como las que se muestran en la figura 4.10, reflejan la desaparición del máximo de difracción del caolín de partida,  $K_1$ , y la aparición progresiva del máximo de difracción del derivado C-DMSO,  $K_{1INT}$ , respectivamente. Por tanto, ambas curvas cinéticas representan el progreso de la reacción de intercalación del dimetilsulfóxido entre las láminas del caolín.

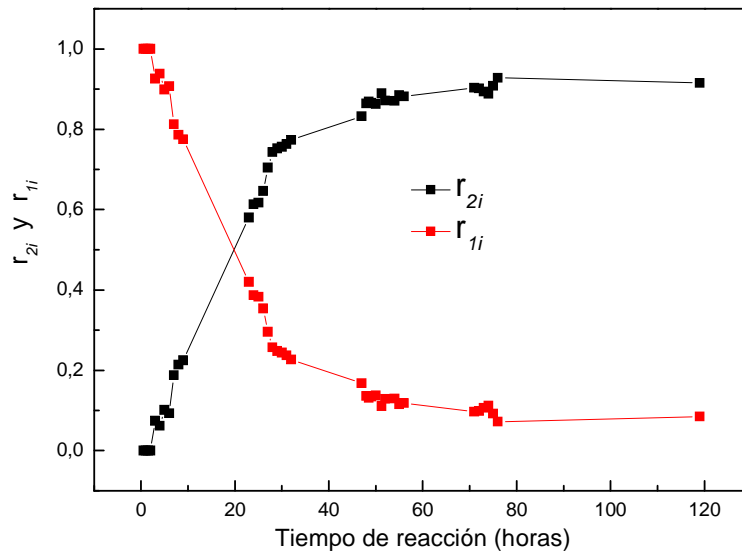


Figura 4.10.- Curvas cinéticas de la reacción de intercalación del dimetilsulfóxido entre las láminas de caolín, efectuada a 40 °C.

En la figura 4.11 se muestran las curvas cinéticas que reflejan el avance de la reacción de intercalación a partir del aumento progresivo del máximo de difracción  $K_{1INT}$  en los

intercalados C-DMSO a las cuatro temperaturas estudiadas, obtenidas mediante la ecuación 4.3. Otros trabajos de investigación han empleado ecuaciones similares para calcular el grado de intercalación de distintas moléculas, como por ejemplo el DMSO entre las láminas de caolín [7,8,26,28,29].

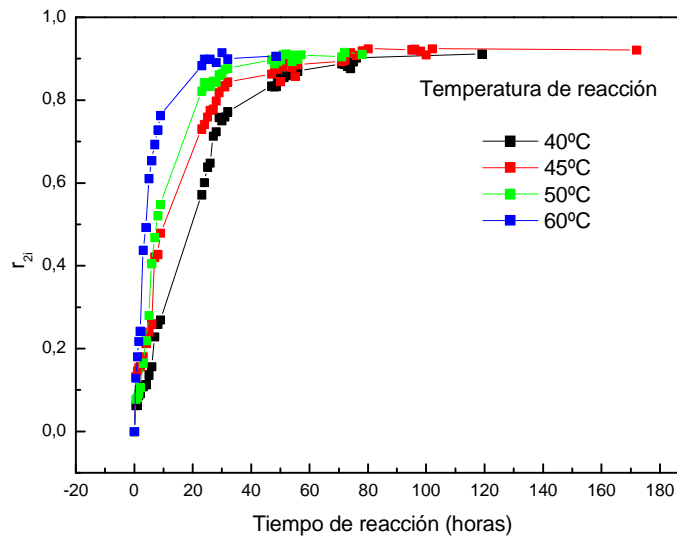


Figura 4.11.- Curvas cinéticas de la reacción de intercalación del dimetilsulfóxido entre las láminas de caolín, obtenidas a partir de la ecuación 4.3, para las reacciones efectuadas a 40 °C (negra), 45 °C (roja), 50 °C (verde) y 60 °C (azul).

Los tiempos de estabilización de los procesos de intercalación a cada temperatura se determinaron como los tiempos en los cuales se alcanzó un índice de intercalación de 0.9, de acuerdo a la ecuación 4.3.

Para realizar el estudio cinético de la reacción de intercalación se aplicó el método isoconversional considerando una ecuación general de velocidad:

$$\boxed{\frac{dr}{dt} = k \cdot f(r)} \quad (4.4)$$

Donde  $r$  representa el grado de intercalación,  $k$  una constante cinética que se podría suponer de tipo Arrhenius,  $k=A \cdot \text{Exp}(-E_a/RT)$ , y  $f(r)$  una función matemática dependiente del grado de avance del proceso de intercalación. Por otro lado,  $A$  es el

típico factor de frecuencia,  $R$ , la constante general de los gases,  $T$  la temperatura absoluta y  $E_a$ , la energía de activación.

Separando variables en la ecuación 4.4 e integrando tendríamos:

$$\int_0^r \frac{dr}{f(r)} = k \cdot \int_0^t dt \quad (4.5)$$

Para un valor constante de grado de intercalación  $r$ , la integral del primer miembro de la ecuación 4.5 es una constante,  $B$ , y por tanto la expresión quedaría en la forma general:

$$t = \frac{B}{k} \quad (4.6)$$

Substituyendo  $k$  por una ecuación general de tipo Arrhenius:  $k = A \exp(-E_a/RT)$  y tomando logaritmos naturales, tendríamos una expresión como la que sigue:

$$\ln t = D + \frac{E_a}{RT} \quad (4.7)$$

Donde  $D$  es una constante.

La ecuación 4.7 es la ecuación de una línea recta del tipo  $y = a + b \cdot x$ , donde  $\ln t$  es la variable  $y$ ,  $1/T$  es la variable  $x$ ,  $a = D$  y  $b = E_a/R$ .

Por lo tanto, si esta expresión representa la reacción de intercalación que se está considerando, la representación de  $\ln t$  (a un grado de intercalación concreto) frente al inverso de la temperatura debería ajustarse bien a una línea recta. Si fuera así, entonces a partir de su pendiente, se podría obtener la energía de activación,  $E_a$ , de esta reacción. Empleando este método, se calculó una energía de activación aparente de  $38 \pm 8$  kJ/mol, para el proceso de intercalación del dimetilsulfóxido entre las láminas del caolín.

En experimentos posteriores, un derivado C-DMSO se intercaló con metanol y finalmente con etilendiamina, a fin de continuar incrementando el espacio interlaminar

del caolín y de compatibilizar sus láminas con una matriz polimérica. Para ello se seleccionó el compuesto C-DMSO obtenido a 60 °C, debido a que en éste derivado se alcanzó un grado de intercalación elevado en un tiempo menor respecto a las otras temperaturas estudiadas (véase la figura 4.11). A partir de la ecuación 4.3 se calculó que a 60°C la reacción se estabiliza a las 23 horas, habiéndose intercalado aproximadamente un 90 % de material, siendo estos resultados acordes con los obtenidos a partir de la ecuación 4.1. Sin embargo, y simplemente por motivos prácticos, para los experimentos posteriores se empleó el derivado C-DMSO obtenido a las 48 horas, que presenta prácticamente el mismo grado de intercalación que el obtenido a las 23 horas de reacción.

#### 4.3.- Conclusiones

- En este capítulo se ha estudiado el proceso de intercalación del DMSO entre las láminas de caolín a cuatro temperaturas distintas (40, 45, 50 y 60 °C), siendo posible realizar un estudio cinético del mismo.
- A modo de ejemplo se han caracterizado los derivados C-DMSO obtenidos a 60 °C, en función del tiempo de reacción, mediante difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier.
- Los resultados de la caracterización de los derivados C-DMSO confirman que las moléculas de DMSO se han intercalado entre las láminas de caolín e indican la formación de enlaces de hidrógeno entre el oxígeno del grupo sulfonilo de las moléculas de DMSO y grupos hidroxilo de la superficie interna de las láminas de caolín.
- Se calculó una energía de activación aparente de  $38 \pm 8$  kJ/mol para el proceso de intercalación de DMSO en las galerías del caolín.
- En base a los resultados obtenidos se seleccionó el derivado C-DMSO obtenido a 60 °C, y 48 h para preparar posteriormente otros intercalados, a partir de la reacción sucesiva de metanol y etilendiamina con el derivado C-DMSO.

## REFERENCIAS

- [1] A. Michalková, D. Tunega y L. Turi Nagy, *Journal of Molecular Structure (Theochem)*, 581, 37 (2002).
- [2] P. Cordeiro Lopes, F. A.Dias y L.R. Damasceno da Silva, *Materials Letters*, 57, 3397 (2003).
- [3] L. Cabedo, E. Giménez, J.M. Lagarón y col., *Polymer*, 45, 5233 (2004).
- [4] R. Nieto. Síntesis, Caracterización y Análisis Mecánico de una nueva familia de nanocompuestos arcillas-poliacetato de vinilo. Proyecto de fin de carrera. Universidad Carlos III De Madrid., (2004).
- [5] Y. Komori, Y. Sugahara y K. Kuroda, *Applied Clay Science*, 15, 241 (1999).
- [6] T. Itagaki, A. Matasumura y K. Kuroda, *Journal of Materials Science Letters*, 20, 1483 (2001).
- [7] J.E. Gardolinski, L.C.M. Carrera, M.P. Cantao y col., *Journal of Materials Science*, 35, 3113 (2000)
- [8] J.E. Gardolinski, L. Pereira Ramos., G. Pinto de Souza y col., *Journal of Colloid and Interface Science*, 221, 284 (2000).
- [9] K. Orzechowski, T. Slonka y J. Glowinski, *Journal of Physics and Chemistry Solids*, 67, 915 (2006).
- [10] B. Chen, *British Ceramic Transactions*, 103, 241 (2004).
- [11] J.S. Chen, M.D. Poliks, C.K. Ober y col., *Polymer*, 43, 4895 (2002).
- [12] I. Hackman y L. Hollaway, *Composites: Part A*, 37, 1161 (2006).
- [13] P.C. LeBaron, Z. Wang y T.J. Pinnavaia, *Applied Clay Science*, 15, 11 (1999).
- [14] F. Franco, L.A. Pérez-Maqueda y J.L. Pérez-Rodríguez, *Journal of Colloid and Interface Science*, 274, 107 (2004).
- [15] J. González Jesús, F.J. Huertas, J. Linares y col., *Applied Clay Science*, 17, 245 (2000).
- [16] Q. Fang, Sh. Huang y W. Wang, *Chemical Physics Letters*, 411, 233 (2005).
- [17] I. Lapides, S. Yariv, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 97, 19 (2009).
- [18] T. Johnston, G. Sposito, D. Bocian y col., *J. Phys. Chem.*, 88, 5959 (1984).
- [19] J. Thompson y C. Cuff, *Clays and Clay Minerals*, 33, 490 (1985).
- [20] H. Jacobs y M. Sterch, *An. Reunión Hisp.-Belg. Min. Ar.*, 154 (2000).
- [21] T.A. Elbokl y C. Detellier, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 67, 950 (2006).

- [22] Y. Li, B. Zhang, X. Pan, *Composites Science and Technology*, 68, 1954 (2008).
- [23] Y. Turhan, M. Dogan y M. Alkan, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 49, 1503 (2010).
- [24] S. Olejnik, L.A.G. Aylmore, A.M. Posner y col., *J Phys Chem*, 72, 241 (1968).
- [25] R. Frost, J. Kristof, E. Horvath y col., *Thermochimica Acta.*, 327, 155 (1999).
- [26] Y. Deng, G.N. White y J.B. Dixon, *Journal of Colloid and Interface Science*, 250, 379 (2002).
- [27] J.J. Tunney y C. Detellier, *Chem Mater*, 8, 927 (1996).
- [28] X. Zhang, Z. Xu, *Materials Letters*, 61, 1478 (2007).
- [29] J.L. Guimaraes, P. Peralta-Zamora y F. Wypych, *Journal of Colloid and Interface Science*, 206, 281 (1998).

## Capítulo V. Intercalación de Moléculas en los Derivados C-DMSO





## **CAPÍTULO 5: INTERCALACIÓN DE MOLÉCULAS HUESPED EN LOS DERIVADOS DE CAOLÍN-DIMETILSULFÓXIDO (C-DMSO)**

En general, cuando se emplean silicatos laminares de la familia de las arcillas como refuerzo de polímeros con el fin de obtener los denominados materiales nanocompuestos laminares de matriz polimérica, estos suelen modificarse intercalando determinadas moléculas (moléculas huésped) entre sus láminas antes de su incorporación a la matriz polimérica. Este tratamiento permite disminuir la gran energía cohesiva existente entre las láminas de caolín. Por un lado, debido a que aumenta su espaciado interlaminar inicial y por otro, porque facilita la interacción del polímero con las moléculas intercaladas mediante, por ejemplo, la formación de nuevos enlaces [1-6]. Por otro lado, a través de reacciones de desplazamiento de moléculas huésped (véase el apartado 2.1.2), se facilita la adhesión entre la superficie, previamente hidrofílica, del silicato laminar con la matriz polimérica, en el presente trabajo epoxídica, que es ligeramente polar, facilitando la deslaminación del material empleado como relleno [2].

En este estudio, se ha llevado a cabo el tratamiento del caolín de partida con diversas moléculas, con objeto de conseguir su intercalación entre sus espacios laminares. Sólo determinadas moléculas pueden intercalarse directamente entre las láminas de caolín [1,7,8]. Todas estas moléculas a partir de fuertes interacciones dipolares pueden interactuar con las láminas de sílice del caolín o incluso formar nuevos enlaces químicos con la superficie interna de las láminas [7,9,10-12]. Por ejemplo, se ha demostrado que el dimetilsulfóxido (DMSO) es muy eficiente a la hora de incrementar el espaciado interlaminar del caolín [7,13-15] debido a su alto momento dipolar ( $\mu=3,9D$ ) [7] dando lugar a derivados intercalados caolín-dimetilsulfóxido, C-DMSO. Por otra parte, los derivados C-DMSO son importantes precursores de reacciones de intercalación sucesivas con otras moléculas orgánicas mediante reacciones de sustitución [2,4,5,14,16-18]. Por estos motivos, en este trabajo se empleó DMSO como primer agente de intercalación.

Como paso intermedio se intercaló metanol, a fin de interceptar las moléculas de DMSO asociadas en las galerías de la arcilla [2]. Finalmente, se intercaló una amina alifática, la etilendiamina (EDA), con el objetivo principal de compatibilizar las láminas de caolín inicialmente muy hidrofílicas con una matriz tipo epoxi, ligeramente polar y,

además, posibilitar la polimerización dentro de las galerías de la arcilla al reaccionar los grupos amina con los grupos epoxi, promoviendo de esta forma la deslaminación del caolín en la matriz epoxídica.

Por tanto, el objetivo de este estudio es la obtención de un derivado de caolín con una amina (etilendiamina) intercalada entre sus láminas que sirva como precursor para la incorporación y dispersión homogénea del caolín dentro de la matriz polimérica de tipo epoxi. La obtención del amino derivado del caolín se llevó a cabo mediante un proceso de varias etapas. En cada etapa se formaron los derivados de caolín: caolín-dimetilsulfóxido (C-DMSO), caolín-metanol (C-MeOH) y caolín-etilendiamina (C-EDA), respectivamente.

## 5.1.- Parte Experimental

### 5.1.1.- Preparación de muestras

El proceso de intercalación del caolín se llevó a cabo por etapas a partir de la introducción sucesiva de moléculas de dimetilsulfóxido (DMSO), metanol (MeOH) y etilendiamina (EDA) entre sus láminas, originando en cada paso los derivados C-DMSO, C-MeOH y C-EDA, respectivamente. En la figura 5.1 se presenta un esquema de proceso de intercalación.

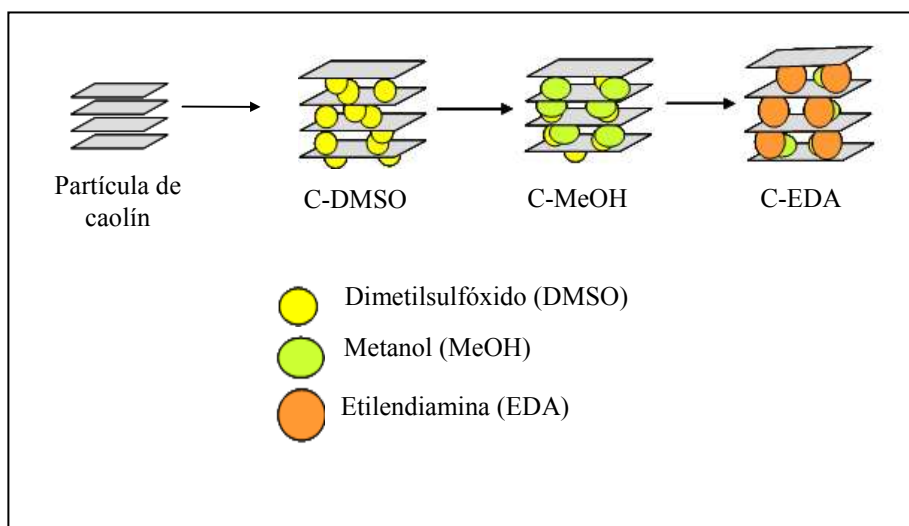


Figura 5.1.- Intercalación por etapas de las partículas del caolín de partida.

**5.1.1.1.- Preparación del derivado caolín-dimetilsulfóxido (C-DMSO)**

Los derivados C-DMSO se prepararon siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 4.1.1 del capítulo 4. A partir de los resultados del estudio cinético, las condiciones seleccionadas para la obtención del compuesto C-DMSO fueron 60 °C durante 48 h.

**5.1.1.2.- Preparación del derivado caolín-metanol (C-MeOH)**

Dos gramos del sólido obtenido en la etapa anterior (obtención del derivado C-DMSO) se sometieron a un proceso de extracción con Soxhlet durante cuatro días con 80 mL de metanol, previamente tratado con tamiz molecular con diámetro de poro de 3 Å para la extracción de la mayor cantidad posible de agua. El sistema Soxhlet se mantuvo a reflujo durante aproximadamente 6 horas al día. Se reemplazó el metanol inicial por metanol fresco a diario y se extrajeron muestras a diversos tiempos para controlar el proceso de intercalación del metanol entre las láminas de la arcilla. Estas muestras se centrifugaron durante 15 minutos y se secaron a vacío. Finalmente las muestras se analizaron mediante DRX y FTIR en el rango medio y se conservaron a temperaturas relativamente bajas de entre 2 y 4 °C.

**5.1.1.3 - Preparación del derivado caolín-etilendiamina (C-EDA)**

Para la preparación del amino derivado del caolín (C-EDA) se mezclaron 0,5 gramos del derivado C-MeOH con 10 mL de etilendiamina (EDA). Esta amina se eligió debido a sus dimensiones reducidas, lo que puede facilitar su difusión y por tanto posterior intercalación entre las láminas del caolín. La mezcla obtenida se introdujo en un vial herméticamente cerrado y se dejó reaccionar a temperatura ambiente durante 144 horas (6 días), con agitación constante.

**5.1.2.- Caracterización**

La caracterización de los derivados obtenidos a lo largo del proceso de intercalación se realizó mediante el empleo de difracción de rayos X, espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier en el rango medio y microscopía electrónica de barrido, empleándose las mismas condiciones que en el caso del derivado C-DMSO según lo descrito en el apartado 4.1.2 del capítulo 4.

## 5.2.- Resultados y Discusión

### 5.2.1.- Caracterización del derivado C-DMSO

La caracterización y el estudio del derivado C-DMSO se describieron ampliamente en el capítulo 4, por lo que este capítulo se centrará en el estudio de los derivados C-MeOH y C-EDA.

### 5.2.2.- Caracterización del derivado C-MeOH

En la figura 5.2. (a) se muestran los difractogramas del caolín de partida y de los derivados C-DMSO y C-MeOH. Se muestra la región correspondiente a los máximos de difracción de las primeras reflexiones de estos compuestos, a fin de observar con claridad los cambios en el espaciado interlaminar y el orden estructural. La figura 5.2. (b) es una ampliación del difratograma del derivado C-MeOH, donde se indica la posición, en  $2\theta$ , y el espaciado interlaminar correspondiente,  $d$  (nm), de los máximos de difracción observados.

En el diagrama de difracción del derivado C-MeOH se puede observar la aparición de varios picos de difracción que corresponden a distancias interlaminares de 1,12 nm, 0,89 nm y 0,72 nm. El espaciado correspondiente a 0,72 nm indica la presencia de una pequeña cantidad de caolín sin intercalar, que mantiene su espaciado interlaminar inicial (véase apartado 3.2.1 del capítulo 3). El solapamiento de los picos de difracción que se muestra como un ensanchamiento de los mismos, sugiere una pérdida significativa del orden estructural del derivado de partida, C-DMSO y una disminución de la cristalinidad del material al aumentar la heterogeneidad e imperfecciones en el apilamiento de las láminas del caolín [2]. Algunos investigadores obtuvieron un difractograma similar en un derivado C-MeOH obtenido a partir de C-DMSO, atribuyendo este resultado a la inter-estratificación del compuesto obtenido, debida a la fortaleza de los enlaces de hidrógeno formados entre el dimetilsulfóxido y las láminas de caolín y a la formación de caolín hidratado [19].

Por otro lado, Komori y col., sin partir del tratamiento con DMSO, publicaron valores de espaciado interlaminar,  $d = 1,11$  nm para el derivado C-MeOH húmedo, y de  $d = 0,86$  nm para el C-MeOH seco. Ellos sugirieron que en el caso del derivado C-MeOH húmedo el espaciado interlaminar se encuentra expandido por la presencia de moléculas de agua, de metanol y grupos metoxi formados a partir de la reacción de las

moléculas de metanol con los grupos hidroxilo del caolín [20]. Las moléculas de agua intercaladas podrían provenir de varias fuentes: de un secado incompleto del metanol, del vapor de agua de los alrededores o de la condensación del metanol para formar enlaces metoxi en la superficie recubierta por grupos OH de las láminas de caolín. Según estos resultados, como primera hipótesis se podría pensar que toda la señal de difracción correspondiente a distancias comprendidas entre 1,12 y 0,89 nm en el derivado C-MeOH, proviene exclusivamente del proceso de intercalación de metanol en los espacios interlaminares del caolín. Sin embargo, esta suposición parece poco probable debido a la extraordinaria coincidencia en la posición del pico localizado a  $2\theta \approx 8^\circ$ , tanto para la muestra C-DMSO como para la muestra C-MeOH. Este pico ha sido asignado al espaciado interlaminar generado al intercalarse DMSO en las galerías del caolín.

En la figura 5.2 se observa que una parte del nuevo compuesto C-MeOH mantiene el espaciado original del derivado C-DMSO,  $d = 1,12$  nm, lo que indica que el DMSO debe estar fuertemente unido al caolín y esa es la razón de que, bajo las condiciones utilizadas, no se pueda desplazar completamente con metanol. Ello apunta a la confirmación de la hipótesis de formación de enlaces de hidrógeno entre el dimetilsulfóxido y las láminas de caolín. Estos resultados sugieren que parte de las moléculas de dimetilsulfóxido han permanecido intercaladas entre las láminas del silicato y parte han sido reemplazadas por moléculas de metanol y agua.

Se ha estimado que el mínimo espacio libre para una molécula de metanol dispuesta entre dos láminas es de 0,37 nm [21]. Por otro lado, si asociamos un espaciado de 0,89nm a la intercalación de MeOH esto supondría tan solo un incremento del espaciado de 0,17 nm respecto del espaciado inicial del caolín ( $0,89-0,72\text{nm} = 0,17\text{nm}$ ).

Según este resultado, se podría pensar que las interacciones entre el grupo OH del metanol y los grupos OH de los silanoles del caolín son suficientemente fuertes como para conseguir cierta incrustación de los grupos metilo del MeOH en los anillos siloxánicos [21].

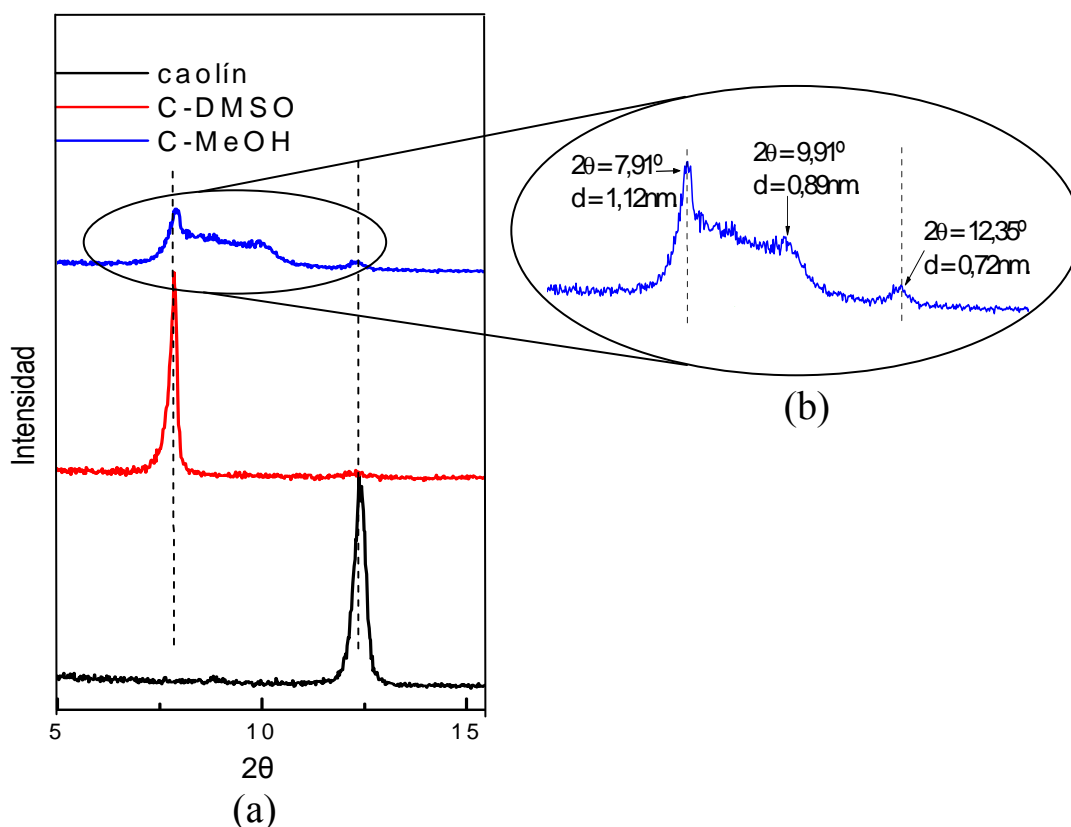


Figura 5.2. - (a) Diagramas de difracción de rayos X del caolín de partida (negro) y de los derivados C-DMSO (rojo) y C-MeOH (azul), (b) Ampliación del difractograma del derivado C-MeOH, indicando las posiciones,  $2\theta$ , y las distancias interlaminares,  $d$  (nm), observadas.

La pérdida de orden estructural respecto al derivado C-DMSO, que refleja la señal de difracción del derivado C-MeOH en la figura 5.2. podría implicar la existencia de grupos hidroxilo más libres, que no sufren interacciones fuertes, susceptibles de reaccionar con moléculas intercaladas en etapas posteriores. Si ocurriera lo anterior, disminuiría la energía cohesiva existente entre las láminas de caolín.

En la figura 5.3. se muestran los espectros infrarrojos correspondientes al caolín de partida y a los derivados C-DMSO y C-MeOH, en la región correspondiente a las tensiones OH.

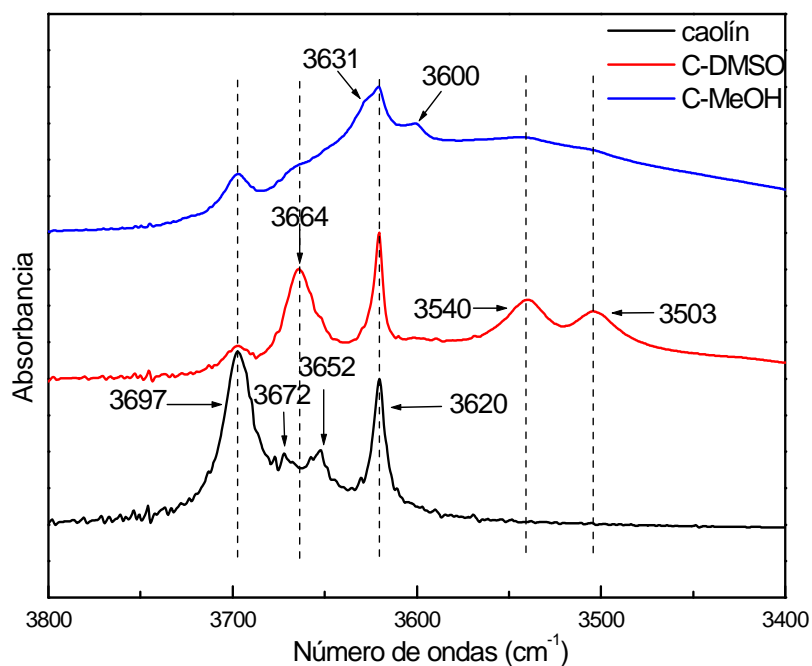


Figura 5.3.- Espectros FTIR del caolín de partida (negro) y de los derivados C-DMSO (rojo) y C-MeOH (azul), en la región de las tensiones OH.

Se puede observar que la banda situada a  $3697\text{ cm}^{-1}$  se mantiene en las tres muestras, la banda a  $3664\text{ cm}^{-1}$  no existente en el caolín de partida se muestra con bastante intensidad en el espectro del caolín con DMSO intercalado, mientras que en el caolín con MeOH intercalado se observa como un pequeño hombro. Parece razonable pensar que dicha banda se asocie a tensiones O-H de grupos silanol interaccionando fuertemente con el oxígeno del DMSO. El hecho de que la intercalación de MeOH no dé un desplazamiento total de DMSO justifica la presencia, aunque en muy pequeña proporción, de dicha banda (figura 5.3). La banda situada en torno a  $3620\text{ cm}^{-1}$  aparece en las tres muestras, aunque en el caso del derivado C-MeOH aparece solapada con otra banda situada a  $3600\text{ cm}^{-1}$  y otra más ancha situada entre  $3575\text{-}3450\text{ cm}^{-1}$  (alrededor de  $3550\text{ cm}^{-1}$ ).

Por otro lado la banda ancha situada entre  $3575\text{ cm}^{-1}$  y  $3450\text{ cm}^{-1}$  suele asignarse a tensiones OH de grupos formando enlaces de hidrógeno como podrían ser los procedentes de agua interlamina y agua adsorbida [6]. Cabe destacar además, que la presencia de agua se confirma si se tiene en cuenta la aparición de la banda pequeña situada a  $1645\text{ cm}^{-1}$  en el derivado C-MeOH, pues suele asignarse al modo de flexión de



las moléculas de agua ( $\delta\text{H-O-H}$ ). Como se mencionó anteriormente, este agua puede tener su origen en el vapor de agua existente en el entorno, a agua generada por la reacción entre las moléculas de metanol y los grupos hidroxilo del caolín, formándose grupos metoxi en la superficie hidroxílica del caolín [21] o simplemente a la no eliminación del agua existente en el MeOH de partida.

La banda ancha situada entre  $3450 - 3575 \text{ cm}^{-1}$  deja ver sólo unos hombros situados a  $3540 \text{ cm}^{-1}$  y  $3503 \text{ cm}^{-1}$  que aparecen como claros picos en el derivado C-DMSO. Estos picos junto con el que aparece a  $3664 \text{ cm}^{-1}$  fueron descritos en el apartado 4.2.1 del capítulo 4. La presencia de hombros en el derivado C-MeOH parece indicar que todavía quedan moléculas de DMSO formando enlaces de hidrógeno con las láminas de caolín en la muestra C-MeOH, lo que estaría de acuerdo con los resultados obtenidos por DRX.

En derivados C-MeOH se ha indicado la existencia de una banda ancha situada entre  $3450$  y  $3575 \text{ cm}^{-1}$  que se puede asignar a las tensiones OH provenientes de las interacciones entre moléculas de agua cointercalada y grupos AlOH de caolín [20]. Además, se observa un hombro situado a  $3631 \text{ cm}^{-1}$ , que es característico de los grupos OH de AlOH que quedan en el caolín después de haber sido modificado con la incorporación de grupos metoxi ( $\text{CH}_3\text{-O}$ ) procedentes de la reacción del MeOH [22].

También se observa un hombro situado a  $3600 \text{ cm}^{-1}$  que no está presente en el derivado C-DMSO y que puede estar relacionado con la existencia de moléculas de agua interlaminares, que interaccionan con los grupos OH del caolín mediante enlaces de hidrógeno [23] o con tensiones de los grupos hidroxilo de la superficie interlaminar que están formando enlaces de hidrógeno con el metanol intercalado molecularmente [6,22]. Sin embargo, no se observan bandas a menores números de onda respecto a las del caolín de partida que reflejen con claridad la formación de enlaces de hidrógeno entre el caolín y las moléculas de metanol, como se observó en el caso del derivado C-DMSO (bandas situadas a  $3540$  y  $3503 \text{ cm}^{-1}$ ). Tampoco se observan bandas que reflejen la tensión C-O-H en esta zona del espectro, debido a metanol intercalado formando enlaces de hidrógeno con el caolín. Asimismo, no se aprecia la banda intensa situada alrededor de  $3414 \text{ cm}^{-1}$ , que correspondería a las tensiones OH procedentes fundamentalmente del metanol (véase la tabla 3.3 del capítulo 3). La no observación de

esta banda probablemente porque está solapada con otras asociadas a agua es consistente con la posible condensación de las moléculas de metanol en la superficie hidroxílica del caolín, originando grupos metoxi superficiales [21].

En la figura 5.4 en relación al caolín y al derivado C-DMSO se muestra la aparición de nuevas bandas en el derivado C-MeOH situadas a 2954 y 2844  $\text{cm}^{-1}$ , que se asocian a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica, respectivamente, de los grupos C-H del metanol [22,24,25].

Otros autores han asignado las bandas situadas a 2957 y 2849  $\text{cm}^{-1}$ , que difieren muy poco de las bandas observadas en el derivado C-MeOH, a las tensiones simétrica y asimétrica C-H de grupos metóxido superficiales, y las bandas situadas a 2954 y 2844  $\text{cm}^{-1}$ , como es nuestro caso, a la presencia de grupos metóxido que actúan como puente en la superficie de alúmina del caolín [21]. Sin embargo, los grupos metóxido que pueden actuar como “puentes”, provienen de la condensación de alcoholes que contienen más de un grupo OH, los cuales se encuentran formando enlaces con los grupos AlOH de las láminas de caolín. Como en este trabajo de investigación se ha empleado metanol, se descarta esta última posibilidad.

También se puede observar que las bandas situadas a 3022 y 2937  $\text{cm}^{-1}$ , correspondientes a las tensiones asimétrica y simétrica de los grupos C-H del dimetilsulfóxido, permanecen en forma de hombros, lo cual confirma que permanecen moléculas de dimetilsulfóxido en el derivado C-MeOH.

En la figura 5.5 se muestran los espectros infrarrojos del caolín de partida y de los derivados C-DMSO y C-MeOH en la región comprendida entre 850 y 1250  $\text{cm}^{-1}$ .

En primer lugar, como ya se observó en el derivado C-DMSO, la banda del caolín situada a 1114  $\text{cm}^{-1}$ , asignada a tensiones Si-O, se transforma en dos bandas, situadas alrededor de 1122 y 1100  $\text{cm}^{-1}$ . Este efecto refleja que en el derivado C-MeOH también se ven perturbadas vibraciones estructurales del caolín.

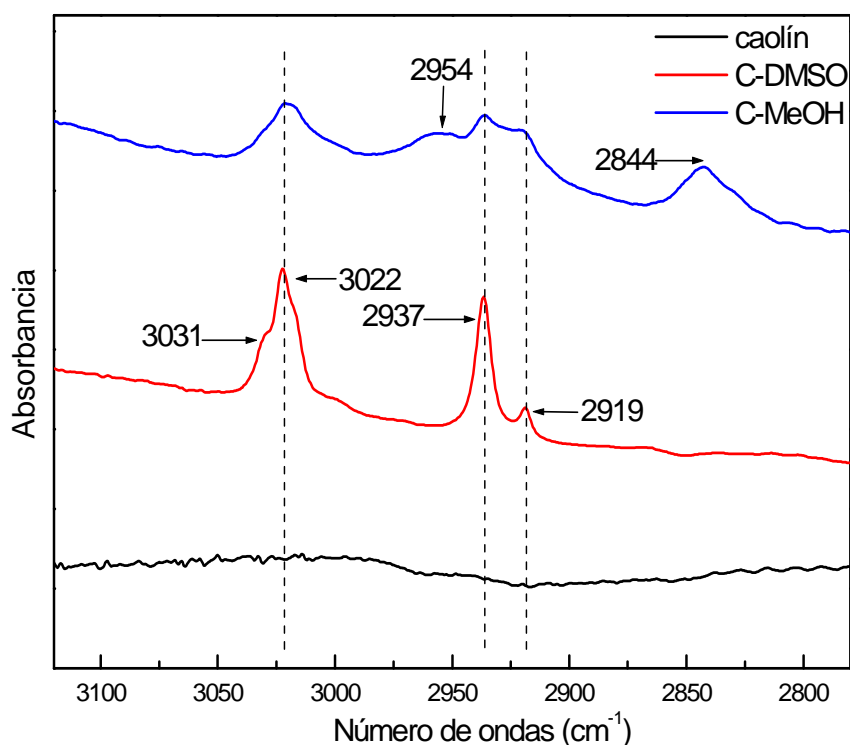


Figura 5.4.- Espectros infrarrojos del caolín de partida (negro) y de los derivados C-DMSO (rojo) y C-MeOH (azul), en la región comprendida entre 2800 y 3100  $\text{cm}^{-1}$ .

En la figura 5.5. también se observan desplazamientos progresivos de las bandas del caolín de partida situadas a 1031  $\text{cm}^{-1}$  y 1008  $\text{cm}^{-1}$ , asignadas a tensiones Si-O en el plano [26], hacia mayores números de onda en los derivados C-DMSO (a 1038 y 1016  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente) y C-MeOH (a 1042 y 1019  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente).

Estos desplazamientos pueden relacionarse con el solapamiento de las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión S=O, en el caso del derivado C-DMSO, y a las vibraciones de tensión C-OH en el derivado C-MeOH (véanse las tablas 3.2 y 3.3 del capítulo 3). Al mismo tiempo ambas bandas tienden a unirse en una sola, efecto que se observa sobre todo en el derivado C-MeOH, probablemente debido a la tensión del grupo C-OH del metanol situado alrededor de 1033  $\text{cm}^{-1}$  [24].

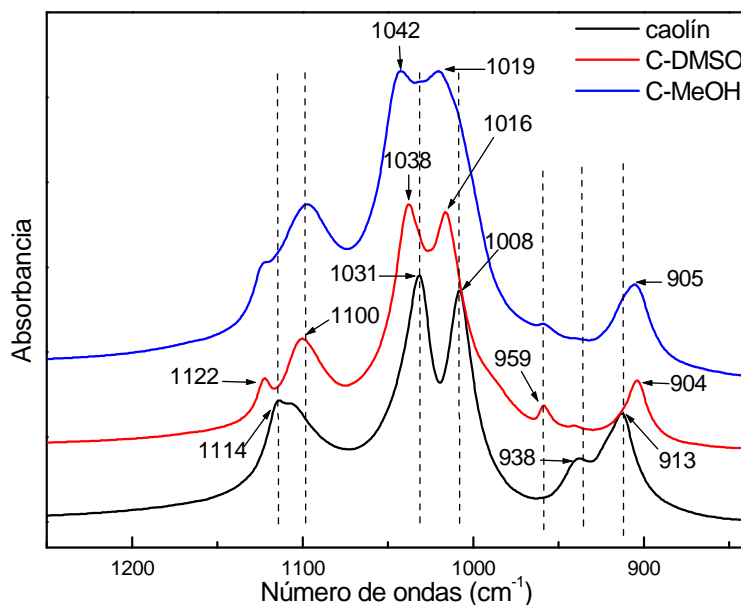


Figura 5.5.- Espectros infrarrojos del caolín de partida (negro) y de los derivados C-DMSO (rojo) y C-MeOH (azul), en la región comprendida entre 850 y 1250 y  $\text{cm}^{-1}$ .

La banda del compuesto C-DMSO situada a  $959 \text{ cm}^{-1}$ , que se asigna a la vibración de "rocking" o bamboleo del grupo  $\text{CH}_3$  [13], disminuye de intensidad hasta quedar como un hombro en el derivado C-MeOH, lo cual indicaría una disminución de esta vibración en el derivado C-MeOH. Este resultado se podría explicar considerando que en el derivado C-DMSO los grupos metilo de las moléculas de dimetilsulfóxido que tienen más libertad de movimiento pueden experimentar este movimiento de bamboleo [27]. Sin embargo, en el caso del derivado C-MeOH, el número de grupos metilo podría ser menor y además los aportados por el MeOH deberían poseer menor libertad de movimiento si se considera que se encuentran "incrustados" en la estructura del caolín según sugerían los resultados de DRX. Una segunda posibilidad es relacionar esta banda con la aparición de la nueva banda situada a  $3664 \text{ cm}^{-1}$  en el derivado C-DMSO, asignada por algunos autores a las tensiones de los grupos OH del caolín que forman enlaces de hidrógeno con moléculas de dimetilsulfóxido [28] y, por otros, a grupos hidroxilo de la superficie interna que no forman enlaces de hidrógeno [4]. En el derivado C-DMSO esta banda tiene una intensidad significativa, mientras que en el derivado C-MeOH se manifiesta como un hombro, reflejando un paralelismo con lo que sucede con la banda situada a  $959 \text{ cm}^{-1}$ , que reflejaría nuevas vibraciones de deformación de los grupos OH que se ven afectados por la intercalación de las moléculas de dimetilsulfóxido.

La banda del caolín localizada a  $938\text{ cm}^{-1}$ , que se asigna a la deformación de los grupos OH de la superficie interna [26], disminuye de intensidad hasta quedar en forma de hombros en los derivados C-DMSO y C-MeOH. Este efecto puede relacionarse con la disminución de intensidad de las bandas de tensión de los grupos OH del caolín de partida. Asimismo, se observa un desplazamiento de la banda del caolín situada a  $913\text{ cm}^{-1}$ , asignada a la deformación de los grupos OH internos [26], hacia menores números de onda en ambos derivados junto con una pequeña disminución de intensidad respecto a la banda del caolín de partida, lo que implica que el grupo OH interno del caolín se ve afectado de alguna manera por los procesos de intercalación [29] (aunque no de forma tan importante como los grupos hidroxilo de la superficie interna), contrariamente a lo publicado por otros investigadores [4,7,17,30,31]. Algunos investigadores asociaron los cambios descritos en las bandas del caolín situadas a  $938$  y  $913\text{ cm}^{-1}$  en el derivado C-MeOH a la formación de caolín modificado con grupos metoxi [21]. Sin embargo, se debe considerar que estos cambios también se observaron en el derivado C-DMSO.

La figura 5.6 se muestran los espectros infrarrojos del caolín de partida y de los derivados C-DMSO y C-MeOH en la región comprendida entre  $510$  y  $840\text{ cm}^{-1}$ .

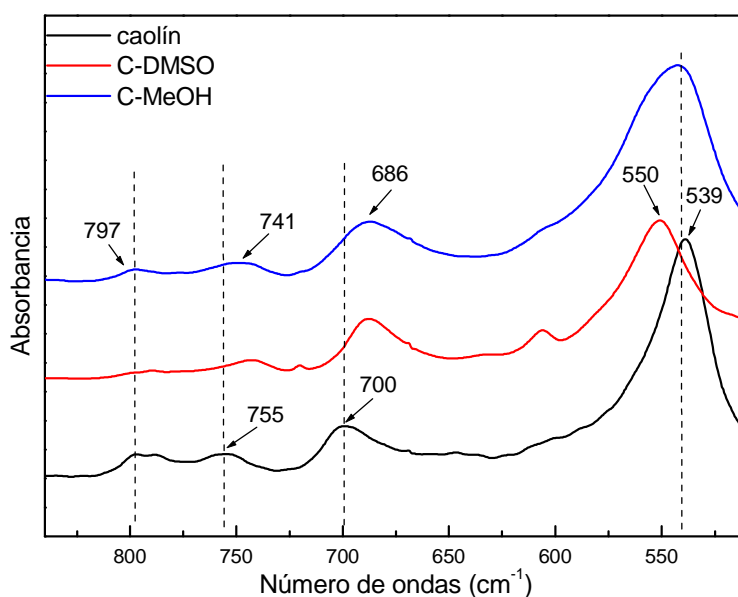


Figura 5.6.- Espectros infrarrojos del caolín de partida (negro) y de los derivados C-DMSO (rojo) y C-MeOH (azul), en la región comprendida entre  $510$  y  $840\text{ cm}^{-1}$ .

Tal como cabría esperar, debido a los cambios observados en las bandas que reflejan las vibraciones de tensión Si-O, las bandas asignadas a las vibraciones de deformación Si-O también se ven afectadas por los procesos de intercalación de la siguiente forma: las bandas del caolín situadas a 755 y 700  $\text{cm}^{-1}$ , se desplazan hasta 741  $\text{cm}^{-1}$  y 686  $\text{cm}^{-1}$ , respectivamente en los derivados C-DMSO y C-MeOH, siendo en ambos casos un desplazamiento de 14 nm hacia menores números de onda. Este resultado, podría atribuirse a la existencia de un entorno más polar en los derivados C-DMSO y C-MeOH.

Asimismo, en los derivados C-DMSO y C-MeOH se observa que la banda situada a 797  $\text{cm}^{-1}$ , asignada a las vibraciones de deformación Al-O-Si, disminuye ligeramente de intensidad respecto a la banda asignada a las tensiones Si-O-Si, situada a 741  $\text{cm}^{-1}$ . Este cambio sugiere que en la formación de enlaces de hidrógeno no sólo participan los grupos OH del caolín, sino también los oxígenos siloxánicos asociados a los anillos hexagonales del silicato [23].

Por otro lado, la banda del caolín situada a 539  $\text{cm}^{-1}$ , asignada a la deformación Al-O-Si [26], se desplaza a mayor número de onda, hasta 550  $\text{cm}^{-1}$ , en el derivado C-DMSO, desplazándose nuevamente hacia menores números de onda en el derivado C-MeOH, aunque la banda es más ancha. Este hecho podría estar relacionado con unas interacciones más leves con el MeOH y con una mayor heterogeneidad promedio de los microentornos en los que se encuentran las moléculas de MeOH.

La caracterización se completó con el análisis morfológico por SEM de los derivados de caolín. La figura 5.7 muestra las micrografías obtenidas por SEM para los derivados C-DMSO y C-MeOH, obtenidos a dos aumentos distintos. Como se puede observar prácticamente no existen diferencias significativas con respecto a la morfología general y tamaño de las partículas de ambos derivados.

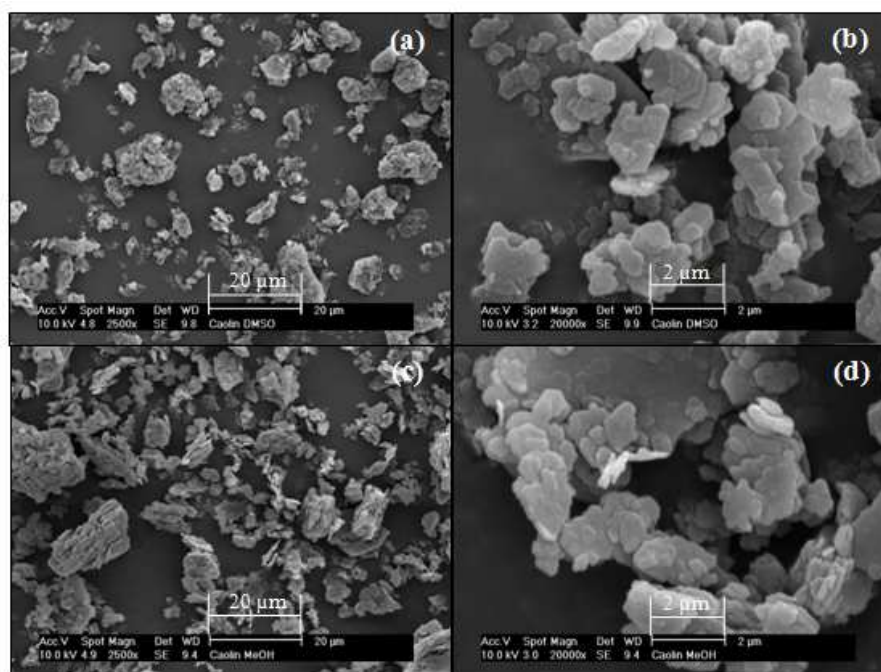


Figura 5.7.- Micrografías de SEM de: (a) y (b) el derivado C-DMSO y (c) y (d) el derivado C-MeOH, con 2500 y 20000 aumentos.

### 5.2.3.- Caracterización del derivado C-EDA

En primer lugar, para seleccionar el protocolo más adecuado para la obtención del derivado C-EDA, se hicieron algunos estudios previos. Primero, se hizo reaccionar el caolín de partida directamente con la etilendiamina durante 72 horas a temperatura ambiente y en agitación para comprobar que no era posible la obtención directa del derivado C-EDA. En el segundo estudio, se hizo reaccionar el compuesto C-DMSO con la etilendiamina en un vial que se cerró herméticamente y se mantuvo en agitación durante 144 horas a temperatura ambiente, a fin de verificar que no era posible el desplazamiento directo de DMSO por EDA, siendo necesaria la etapa intermedia de intercalación con metanol. En ambos casos los productos de la reacción con EDA se centrifugaron y los residuos sólidos se secaron a vacío para su análisis posterior.

En la figura 5.8 (a) se muestran los difractogramas del caolín de partida y del material obtenido mediante la reacción directa entre el caolín y la etilendiamina. En la figura 5.8 (b) se pueden ver los difractogramas de los compuestos C-DMSO y C-DMSO + etilendiamina, este último obtenido mediante la reacción directa de la etilendiamina con

el derivado C-DMSO. Ambas figuras se centran en la región correspondiente a las primeras reflexiones de estos compuestos.

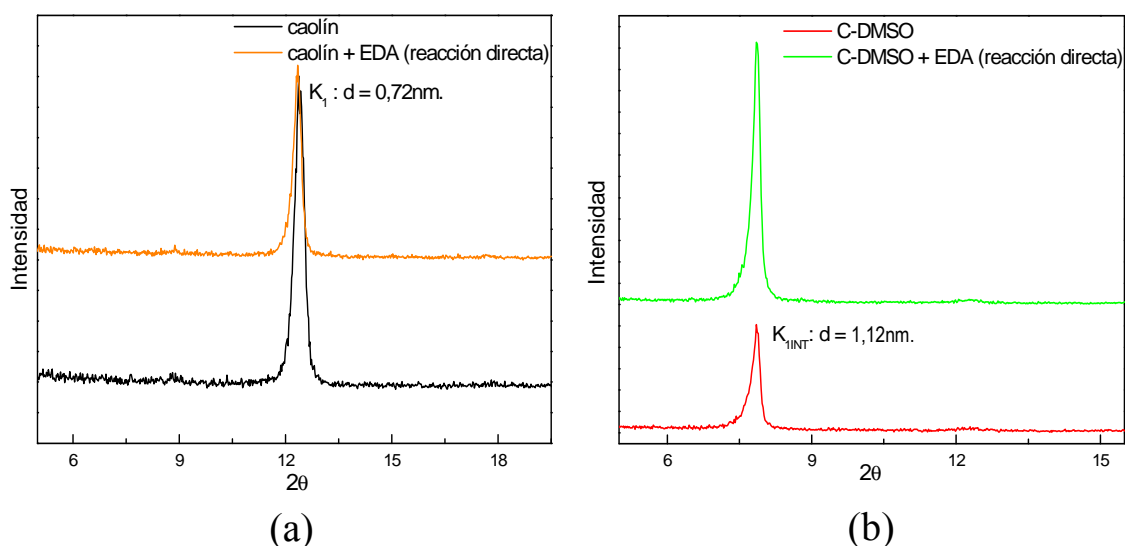


Figura 5.8.- Difractogramas de rayos X de (a) el caolín de partida (negro) y el compuesto obtenido de la reacción directa entre el caolín y la etilendiamina (EDA) (naranja) y (b) el derivado C-DMSO (rojo) y el compuesto obtenido de la reacción directa entre C-DMSO y EDA (verde).

Como se observa en la figura 5.8 (a) el máximo de difracción  $K_1$  del caolín se mantiene en la misma posición en el compuesto obtenido mediante la reacción directa entre el caolín y la amina, lo que implica que el espaciado interlaminar se ha mantenido constante ( $d = 0.72 \text{ nm}$ ). Este resultado refleja que la etilendiamina no se ha intercalado entre las láminas de caolín, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos en otros trabajos de investigación [10,32]. Por otra parte, en la figura 5.8 (b) se observa que el espaciado interlaminar del derivado C-DMSO ( $d = 1.12 \text{ nm}$ ) no varía cuando reacciona directamente con la etilendiamina, ya que el máximo de difracción  $K_{1INT}$  se mantiene en la misma posición, descartándose una reacción de intercalación directa entre el compuesto C-DMSO y la etilendiamina. Según estos resultados se deduce que para poder intercalar esta amina alifática es necesario otro protocolo de intercalación como puede ser el sucesivo tratamiento del caolín con dimetilsulfóxido, metanol y finalmente etilendiamina.



En la figura 5.9 (a) se muestran los difractogramas del caolín de partida y de los derivados obtenidos en las etapas de intercalación sucesivas del caolín: C-DMSO, C-MeOH y caolín-etilendiamina (C-EDA), centrados en la región correspondiente a las primeras reflexiones de estos derivados. En la figura 5.9 (b) se puede observar una ampliación del difractograma del derivado C-EDA, indicando los ángulos,  $2\theta$ , y los espaciados,  $d$ , de los máximos de difracción observados.

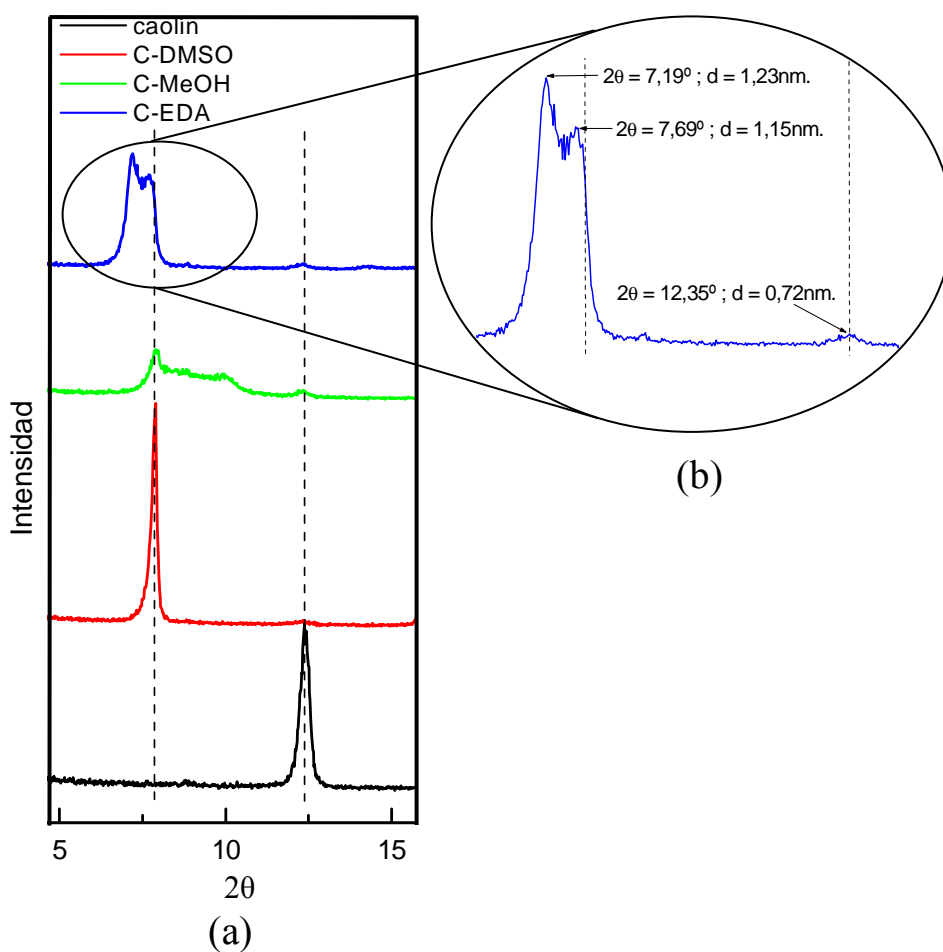


Figura 5.9.- (a) Difractogramas de rayos X del caolín de partida (negro), y de los derivados C-DMSO (rojo), C-MeOH (verde) y C-EDA (azul); (b) Ampliación del difractograma del derivado C-EDA, indicando las posiciones,  $2\theta$ , y las distancias interlaminares,  $d$ , observadas.

Como se observa en la figura 5.9 (a) la intercalación de la amina parece mejorar el orden estructural del caolín respecto al derivado C-MeOH, pero sin llegar al grado de ordenamiento observado en el derivado C-DMSO. Por otro lado, en el derivado C-EDA se puede observar la presencia de dos máximos de difracción solapados (véase la figura

5.9 (b)), uno correspondiente a una distancia interplanar,  $d = 1,15$  nm, muy próximo al espaciado observado en el derivado C-DMSO ( $d = 1,12$  nm), y otro, de mayor intensidad, situado a un ángulo que corresponde a una distancia  $d = 1,23$  nm. Considerando, como se explicó anteriormente, que en el material de partida, C-MeOH, existe bastante desorden estructural, pues su difractograma presenta señales anchas de difracción a ángulos correspondientes a distancias interplanares,  $d$ , comprendidas entre 1,12 y 0,89 nm (véase la figura 5.2), se puede inferir que la etilendiamina se ha intercalado, al menos, parcialmente en las galerías del caolín.

Komori y col. [10] asignaron los espaciados basales,  $d$ , del caolín en función del número de carbonos de una alquilamina intercalada entre sus láminas. En aquel trabajo se encontró una relación lineal entre el espaciado basal del caolín y el número de átomos de carbono de la amina intercalada entre sus láminas, experimentando un aumento de 0,255 nm por átomo de carbono. Este resultado solo se puede justificar a partir de la consideración de un arreglo bicapa a la hora de intercalar las aminas alifáticas en el interior del caolín. En función de estos resultados, se ha estimado que la intercalación de una amina alifática que tiene dos carbonos en su estructura, produciría un espaciado basal,  $d = 1,68$  nm que es mayor que los valores de  $d$  obtenidos para el derivado C-EDA en este trabajo. Considerando el arreglo bicapa propuesto por Komori y col. se debería esperar para la intercalación de EDA en el caolín valores de espaciado basal incluso superiores a 1,68 nm, sin embargo, el espaciado obtenido de 1,23 nm sugiere que la EDA se intercala en un arreglo monocapa.

El aumento del orden estructural en el derivado C-EDA respecto al derivado C-MeOH, podría estar relacionado con la interacción existente entre las moléculas de etilendiamina y las láminas de caolín, mediante, por ejemplo, la formación de enlaces de hidrógeno entre los grupos amino de la etilendiamina y los grupos OH de la superficie interna de las láminas de caolín por un lado (O-H---N), y los oxígenos de las láminas adyacentes, por otro (N-H---O). La existencia de dos espaciados en el derivado C-EDA podría deberse a que en algunos casos sólo uno de los grupos amino está enlazado con una lámina, mientras que en otros ambos grupos amino podrían estar interactuando con OH y O, respectivamente, adoptando una conformación algo menos inclinada. Además, algunos grupos amino pueden formar enlaces de hidrógeno con el metanol o el dimetilsulfóxido.

Por otra parte, el caolín intercalado que da lugar al espaciado  $d = 1,15$  nm podría corresponder a caolín intercalado con DMSO. En este caso el ligero aumento del espaciado interlaminar puede ser debido a que la entrada de las moléculas de etilendiamina en las galerías pueden estar “desalojando” parcialmente los grupos metilo del dimetilsulfóxido de los huecos silícicos de las láminas de caolín. Al igual que en los derivados C-DMSO y C-MeOH, se observa un hombro de mínima intensidad, correspondiente a un espaciado interlaminar  $d = 0,72$  nm, que refleja la existencia de una mínima cantidad de caolín sin intercalar.

En la figura 5.10 (a) se muestran los espectros infrarrojos del caolín de partida y de los derivados C-DMSO, C-MeOH y C-EDA, en la región de las tensiones OH, y en la figura 5.10 (b) se muestra una ampliación del espectro del derivado C-EDA. Se puede observar un solapamiento de bandas, similar al observado en el derivado C-MeOH. Esta característica puede deberse a que en los derivados C-MeOH y C-EDA existe un mayor número de tensiones de grupos OH que se encuentran formando enlaces de hidrógeno.

Por otro lado, en la figura 5.10 se observa que desaparece la banda situada a  $3600\text{ cm}^{-1}$  en el derivado C-MeOH, asignada a las tensiones de moléculas de agua que están interaccionando con los grupos OH superficiales del caolín o a posibles tensiones de los grupos hidroxilo de la superficie interlaminar que están formando enlaces de hidrógeno con el metanol intercalado molecularmente. Este resultado podría indicar que las moléculas de amina que se intercalan en las galerías promueven la desintercalación de moléculas de agua o de metanol.

Es posible que una parte de las moléculas de amina se encuentren sustituyendo a las moléculas desintercaladas, mediante la formación de nuevos enlaces de hidrógeno con los grupos OH y los oxígenos de las láminas adyacentes del caolín, mientras que otra parte podría haber formado enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua o metanol a partir de la ruptura de los enlaces existentes entre éstas y los grupos hidroxilo de las láminas del caolín.

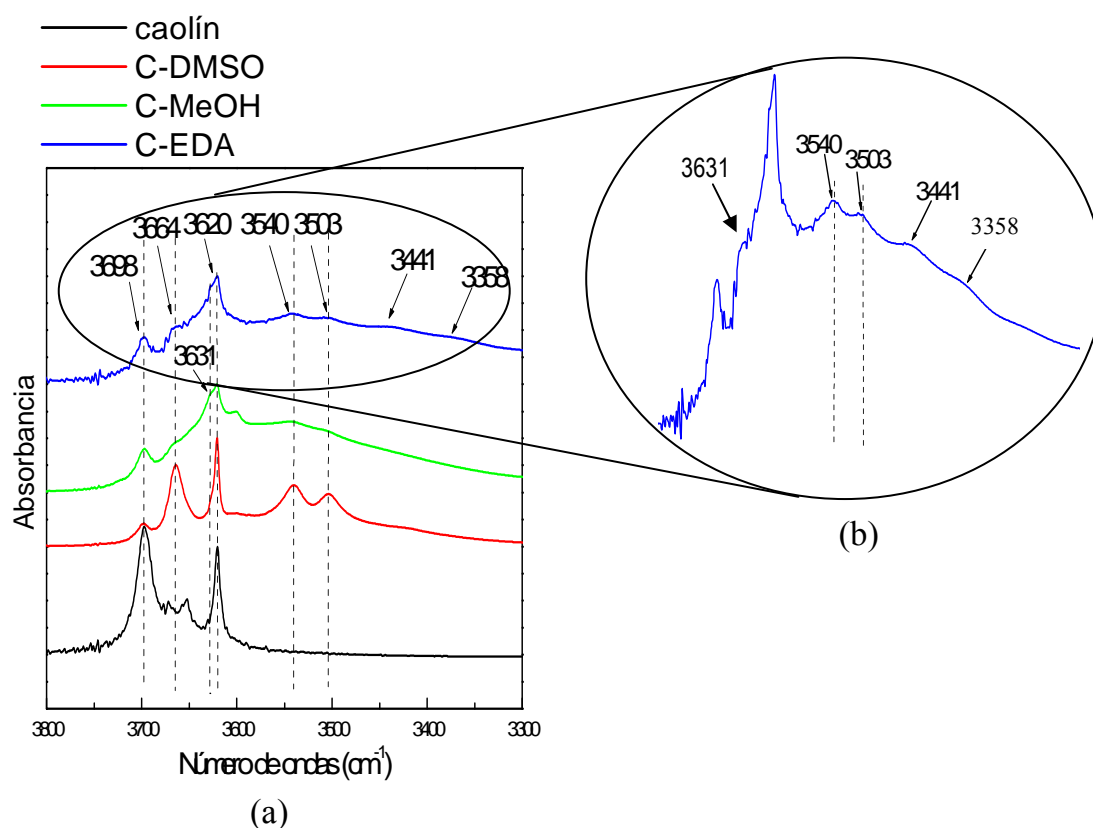


Figura 5.10.- (a) Espectros infrarrojos del caolín de partida (negro) y de los derivados C-DMSO (rojo), C-MeOH (verde) y C-EDA(azul), en la región de las tensiones OH; (b) Ampliación del espectro del derivado C-EDA.

La falta de cambios significativos en esta región respecto al derivado C-MeOH puede estar indicando que no se han formado suficientes enlaces de hidrógeno entre los grupos amino de la etilendiamina y las láminas de caolín, hipótesis que parece confirmarse, como se verá más tarde, en la región de las deformaciones de los grupos OH, (entre 960 y 900  $\text{cm}^{-1}$ ), ya que no se observan cambios importantes entre los derivados C-MeOH y C-EDA.

La primera evidencia de la presencia de etilendiamina en la muestra es la aparición de las bandas situadas a 3441 y 3358  $\text{cm}^{-1}$ , que pueden asignarse a la tensión asimétrica y simétrica del enlace N-H, respectivamente, por comparación con otros trabajos de investigación [24]. En la figura 5.10 también se observa la presencia de un hombro situado a 3631  $\text{cm}^{-1}$ , al igual que en el derivado C-MeOH, que es característico de

grupos OH provenientes de los grupos AlOH que quedan en el caolín después de su modificación con grupos metoxi (O-CH<sub>3</sub>) [22].

La figura 5.11 muestra los espectros infrarrojos del caolín de partida y de los derivados C-DMSO, C-MeOH y C-EDA en la región comprendida entre 2800 y 3100 cm<sup>-1</sup>. La permanencia de las bandas situadas a 3022 y 2937 cm<sup>-1</sup>, asignadas a las tensiones asimétrica y simétrica de los grupos C-H del dimetilsulfóxido, indica que quedan moléculas de dimetilsulfóxido. Asimismo, la permanencia de las bandas situadas a 2954 y 2844 cm<sup>-1</sup>, asignadas previamente en el apartado 5.2.2, indica que también quedan moléculas de metanol intercaladas y/o grupos metóxido en el derivado C-EDA. La aparición de un hombro alrededor de 2880 cm<sup>-1</sup>, puede reflejar la tensión simétrica C-H proveniente de los grupos CH<sub>2</sub> de la amina, estando enmascarada la tensión asimétrica por las bandas correspondientes a las tensiones de los grupos CH<sub>3</sub>.

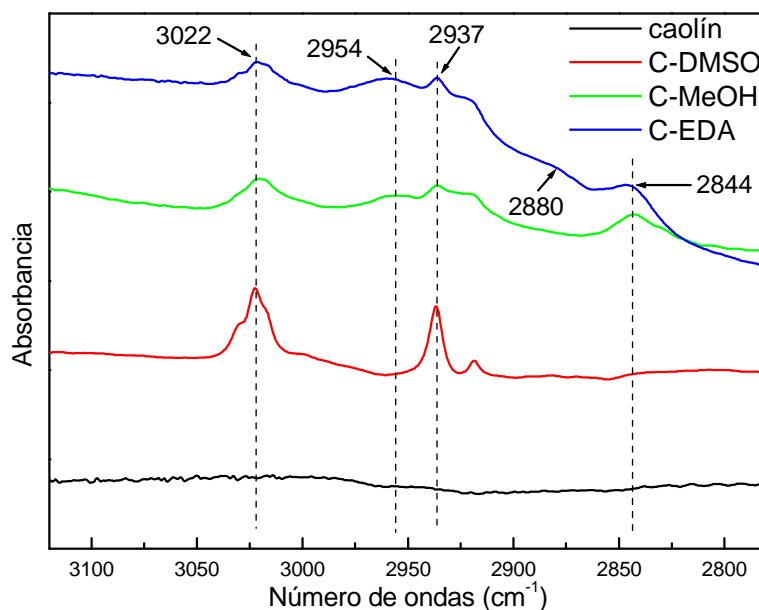


Figura 5.11.- Espectros infrarrojos del caolín de partida (negro) y de los derivados C-DMSO (rojo), C-MeOH (verde) y C-EDA (azul) en la región comprendida entre 2800 y 3100 cm<sup>-1</sup>.

La figura 5.12 muestra los espectros infrarrojos del caolín de partida y de los derivados C-DMSO, C-MeOH y C-EDA en la región comprendida entre 1300 y 1800 cm<sup>-1</sup>. Se puede observar que las bandas situadas a 1436, 1429, 1394 y 1318 cm<sup>-1</sup> que podrían

asignarse a las deformaciones asimétricas y simétricas de los grupos  $\text{CH}_3$  del dimetilsulfóxido permanecen, aunque en forma de hombros (como el caso de la banda situada a  $1318\text{ cm}^{-1}$ ), en el derivado C-EDA [13]. Por tanto, se confirma que en el derivado C-EDA aún están presentes moléculas de dimetilsulfóxido.

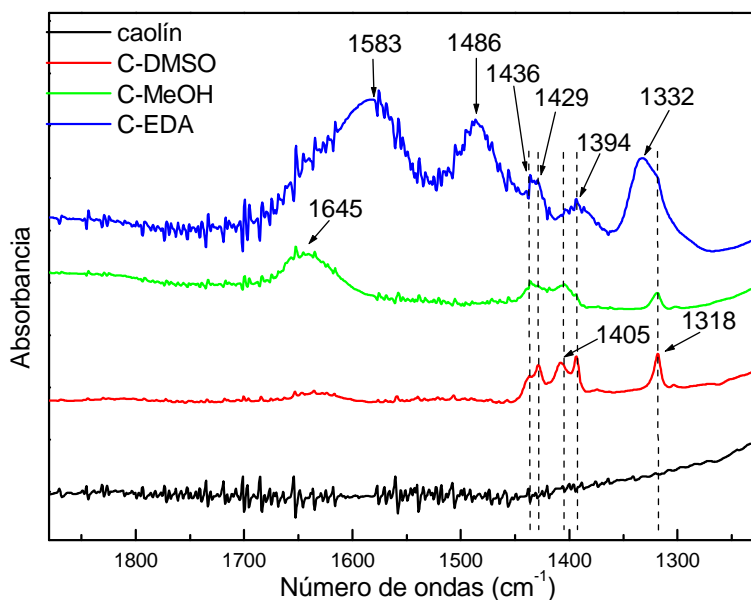


Figura 5.12.- Espectros infrarrojos del caolín de partida (negro) y de C-DMSO (rojo), C-MeOH (verde) y C-EDA (azul) en la región comprendida entre  $1300$  y  $1800\text{ cm}^{-1}$ .

Por otro lado, la ausencia de la banda situada a  $1645\text{ cm}^{-1}$  en el derivado C-EDA, asignada a las deformaciones H-O-H de las moléculas de agua, parece confirmar su desintercalación de las galerías de la arcilla. La banda situada a  $1486\text{ cm}^{-1}$  puede provenir del desplazamiento de la banda a  $1480\text{ cm}^{-1}$  en la etilendiamina, asignada a vibraciones de deformación de los grupos  $\text{CH}_2$ . Finalmente, la banda situada a  $1583\text{ cm}^{-1}$  puede provenir del desplazamiento de la banda situada a  $1594\text{ cm}^{-1}$  en la etilendiamina, asignada a las vibraciones de deformación  $\text{NH}_2$  (véase la tabla 3.4 del capítulo 3) por formación de enlaces de hidrógeno. Este resultado sugiere que la etilendiamina se encuentra intercalada con los grupos amino interaccionando con los grupos  $-\text{OH}$  de las galerías. No obstante, también se podría pensar que la etilamina se encuentra adsorbida sobre la superficie del caolín pero, los resultados de DRX confirman que, al menos, una parte importante de la EDA se encuentra intercalada.

Por último, en la región comprendida entre  $400$  y  $850\text{ cm}^{-1}$ , se observó una banda situada a  $822\text{ cm}^{-1}$  en forma de un hombro de poca intensidad, estando asociada a las vibraciones de deformación N-H fuera del plano.

La caracterización se completó con el análisis morfológico por SEM. La figura 5.13 muestra las micrografías obtenidas por SEM de los derivados C-DMSO, C-MeOH y C-EDA obtenidos a dos aumentos distintos. En principio no se observan diferencias significativas con respecto a la morfología general de las partículas de estos derivados. Sin embargo se necesitaría llevar a cabo un estudio más profundo para determinar la existencia de diferencias en la forma y el tamaño promedio de las partículas de caolín en función de las moléculas intercaladas entre sus láminas.

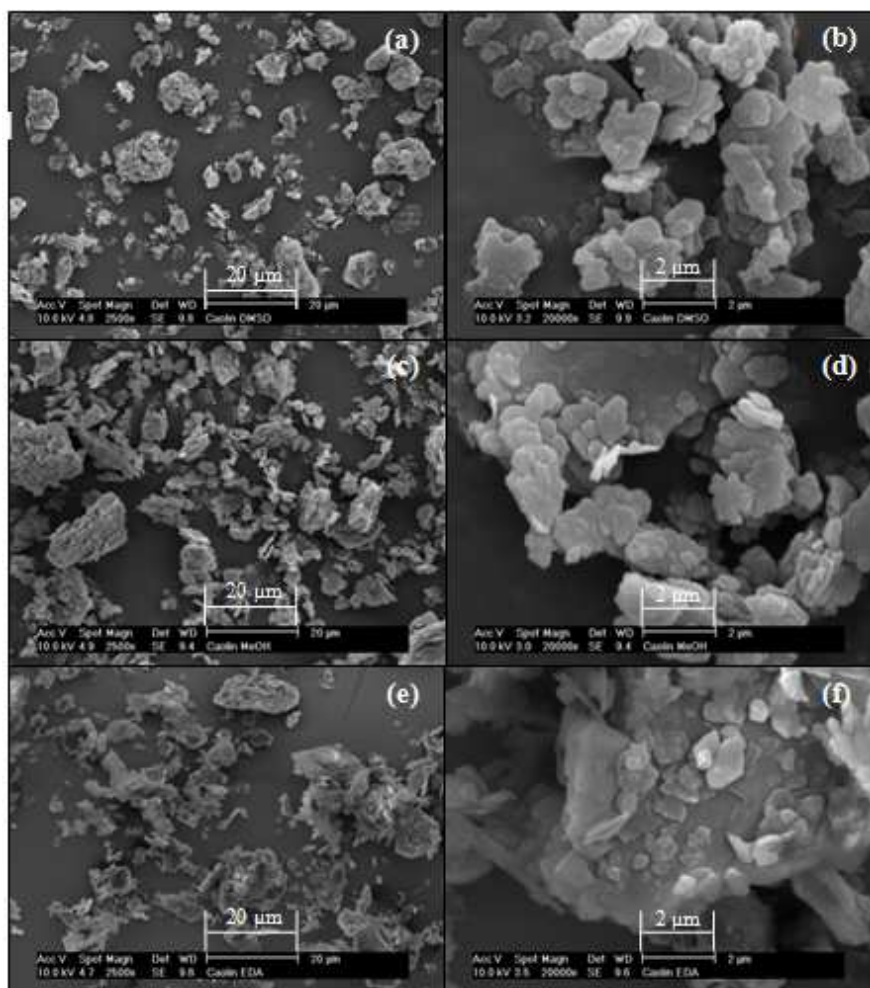


Figura 5.13.- Micrografías de SEM de: (a) y (b) el derivado C-DMSO; (c) y (d) el derivado C-MeOH; (e) y (f) el derivado C-EDA, con 2500 y 20000 aumentos.

### 5.3.- Conclusiones

- En este trabajo se ha abordado el estudio de las reacciones de intercalación de distintas moléculas huésped entre las láminas del caolín, siendo el objetivo fundamental de este estudio la obtención de un amino derivado del caolín con etilendiamina (C-EDA). Este caolín modificado será utilizado como material de relleno en el sistema epoxídico elegido como matriz polimérica de los materiales compuestos que se estudiarán en capítulos posteriores.
- La obtención del derivado C-EDA se llevó a cabo a partir de tres reacciones de intercalación consecutivas en el caolín de partida, siendo la secuencia empleada: DMSO; MeOH y finalmente, EDA que, tras el proceso de intercalación dio lugar a los derivados correspondientes C-DMSO, C-MeOH y C-EDA respectivamente.
- Se comprobó que en las condiciones experimentales empleadas, no es posible la incorporación directa de la etilendiamina ni en el caolín de partida ni en el derivado C-DMSO, siendo necesaria la intercalación de metanol como etapa intermedia para lograr la obtención del derivado intercalado C-EDA.
- Los resultados obtenidos tanto por DRX como por FTIR sugieren que la sustitución de las moléculas de DMSO por las de MeOH, en el derivado C-MeOH, no es completa, lo que puede ser indicativo de que las interacciones intermoleculares generadas entre las moléculas de DMSO y los OH internos del caolín son muy fuertes.
- Los resultados sugieren la formación de grupos metoxi a partir de la modificación del derivado C-DMSO con metanol con la consiguiente liberación de moléculas de agua.
- El análisis del derivado C-EDA indica que, aunque presentes en cantidades muy pequeñas, quedan algunos restos de DMSO y de MeOH, si bien, la presencia de moléculas de DMSO parece más evidente que la de moléculas de MeOH. Este



resultado apunta de nuevo a la existencia de interacciones intermoleculares fuertes de las moléculas de DMSO con el caolín.

- Asimismo, los resultados de la caracterización del derivado C-EDA confirman la intercalación al menos parcial de las moléculas de EDA entre las láminas de caolín.
- El análisis morfológico de las diferentes muestras intercaladas no reveló diferencias significativas entre los derivados C-DMSO, C-MeOH y C-EDA entre sí ni con respecto al caolín de partida. Sin embargo sería necesario realizar un estudio más profundo de la morfología de los distintos tipos de caolín para determinar las posibles diferencias de forma y/o tamaño existentes entre estos. Por tanto, se puede concluir que las técnicas más adecuadas para la caracterización de estos derivados y que nos aportan más información son DRX y FTIR.
- Los estudios llevados a cabo en este capítulo nos permitieron optimizar el proceso de obtención del derivado C-EDA que se utilizará como relleno en los materiales compuestos estudiados.

## REFERENCIAS

- [1] T.J. Pinnavaia, G.W. Beall, Polymer-Clay Nanocomposites, Wiley: West Sussex, Inglaterra (2002).
- [2] L. Cabedo, E. Gimenez, J.M. Lagaron y col., Polymer, 45, 5233 (2004).
- [3] J.L. Capitaneo, F.T. da Silva, Appl. Min, 1, 45 (2004).
- [4] T.A. Elbokl y C. Detellier, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 67, 950 (2006).
- [5] Y. Li, B. Zhang y X. Pan, Composites Science and Technology, 68, 1954 (2008).
- [6] J. Murakami, T. Itagaki y K. Kuroda, Solid State Ionics, 172, 279 (2004).
- [7] X. Zhang y Z. Xu, Materials Letters, 61, 1478 (2007).
- [8] B P. Kelleher, D. Sutton y T F. O'Dwyer, Journal of Colloid and Interface Science, 255, 219 (2002).
- [9] R. Nieto, Síntesis, Caracterización y Análisis Mecánico de una nueva familia de nanocompuestos arcillas-poliacetato de vinilo. Proyecto de fin de carrera. Universidad Carlos III De Madrid., (2004).
- [10] Y. Komori, Y. Sugahara y K. Kuroda, Applied Clay Science, 15, 241 (1999).
- [11] A. Michalková, D. Tunega, L. Turi Nagy. Journal of Molecular Structure (Theochem), 581, 37 (2002).
- [12] B. Wang, X. Zhao. Journal of Solid State Chemistry, 179, 949 (2006).
- [13] S. Olejnik, L.A.G. Aylmore, A.M. Posner y col., J Phys Chem, 72, 241 (1968)
- [14] J.E. Gardolinski, L.C.M. Carrera, M.P. Cantao, F. Wypych. Journal of Materials Science, 35, 3113 (2000).
- [15] Y.F. Li, D.W. Sun, X.B. Pan y col., Clays and clay minerals, 57, 779 (2009).
- [16] T.A. Elbokl y C. Detellier, Canadian Journal of chemistry, 87, 272 (2009).
- [17] J.J. Tunney y C. Detellier, Chem Mater, 8, 927 (1996).
- [18] J.E. Gardolinski, L. Pereira Ramos, G. Pinto de Souza y col., Journal of Colloid and Interface Science, 221, 284 (2000).
- [19] R. Raythatha y M. Lipsicas, Clays and Clay Minerals, 33, 333 (1985).
- [20] Y. Komori, H. Enoto, R. Takenawa y col., Langmuir, 16, 5506 (2000).
- [21] J. Tunney y C. Detellier, J Mater Chem, 6, 1679 (1996).
- [22] T. Itagaki y K. Kuroda, J Mater Chem, 13, 1064 (2003).
- [23] J.E. Gardolinski, H.P. Martins y F. Wypych, Quim Nova, 26, 30 (2003).

- [24] M. Avram y D. Mateescu, Spectroscopie Infrarouge. Applications en Chimie Organique, Editura Tehnica: Bucuresti,Rumania (1970).
- [25] J. Kotrla, D. Nachtigallová, L. Kubelkova, J. Phys. Chem. B, 102, 2454 (1998).
- [26] J. Madejová y P. Komadel, Clays and Clay Minerals, 49, 410 (2001).
- [27] Sh. Hayashi, Clays and Clay Minerals, 45, 724 (1997).
- [28] Y. Li, B. Zhang, X. Pan, Composites Science and Technology, 68, 1954 (2008).
- [29] Y.Deng, GN White y JB Dixon, Journal of Colloid and Interface Science, 250, 379 (2002).
- [30] T.Johnston, G.Sposito, D.Bocian y col., J. Phys. Chem., 88, 5959 (1984).
- [31] L.Cordeiro, F.Dias, L.Damasceno da Silva, Materials Letters, 57, 3397 (2003).
- [32] J. Guimaraes, J. da Cunha, F. Wypych, Journal of Colloid and Interface Science, 218, 211 (1999).

## Capítulo VI. Estudio Fotofísico del FITC



## **CAPÍTULO 6: ESTUDIO FOTOFÍSICO DEL ISOTIOCIANATO DE FLUORESCÉINA (FITC) EMPLEADO COMO MARCADOR DEL CAOLÍN EN SUS DISTINTAS ETAPAS DE INTERCALACIÓN**

En general, las sondas y marcadores fluorescentes poseen una gran sensibilidad a cambios en su entorno, por lo que pueden utilizarse para estudiar la accesibilidad de moléculas pequeñas, como ser disolventes, en los sistemas estudiados [1-3].

Mediante el anclaje de moléculas fluorescentes (fluoróforos) en diversos sistemas es posible realizar seguimientos de cambios físicos y químicos que se producen en dichos sistemas a partir de la respuesta luminiscente de los fluoróforos empleados. En particular, brindan información local (polaridad, rigidez, viscosidad, etc.) del entorno en el que se encuentran inmersas y por ello se pueden emplear para obtener información a escala molecular del sitio específico donde se encuentran ubicadas a partir de cambios en su respuesta fluorescente.

Entre los fluoróforos empleados como marcadores fluorescentes destaca la fluoresceína debido a su elevado rendimiento cuántico fluorescente y a su gran versatilidad [4-7]. El isotiocianato de fluoresceína, FITC, es una molécula fluorescente amino reactiva, derivada de la fluoresceína y cuya estructura molecular es similar a la de ésta (véase la figura 2.12 del capítulo 2) [8]. Es una molécula compleja en el sentido de que exhibe varias formas prototrópicas al variar el pH del medio, pudiendo emplearse como sensor químico de pH [9]. Este fluoróforo es además capaz de formar derivados fluorescentes estables cuando reacciona con grupos amino (primarios o secundarios), mediante la formación de enlaces covalentes [10-12]. En el caso de derivados aminosilano el isocianato de fluoresceína puede anclarse a superficies ricas en grupos hidroxilo tales como el caolín objeto de estudio en el presente trabajo, pues el silano modificado con el grupo fluorescente puede formar con facilidad, a través de sus grupos hidrolizables, enlaces siloxano (Fluoresceína-Silano-O-Caolín).

En este trabajo de investigación se empleó la espectroscopía de fluorescencia en estado estacionario para realizar un estudio fotofísico del isotiocianato de fluoresceína (FITC), que actuó como marcador de los derivados de caolín modificados con dimetilsulfóxido, metanol y etilendiamina. Se estudiaron los cambios sufridos por el microentorno del

fluoróforo a partir de los cambios observados en los espectros de excitación y emisión de fluorescencia en los distintos derivados del caolín. El comportamiento del fluoróforo en disolución se evaluó a partir de la respuesta fluorescente del FITC y del derivado FITC-APMES (3-Aminopropildimetiletoxisilano) disueltos en dimetilsulfóxido. El objeto de este estudio fue: i) tener una idea de la estructura que deberían adquirir los derivados C-DMSO, C-MeOH y C-EDA, de forma complementaria a la caracterización de estos derivados mediante difracción de rayos X y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier descrita en los capítulos 4 y 5, y ii) analizar la sensibilidad del método fluorimétrico utilizado para detectar cambios en el entorno (a escala molecular) del fluoróforo, FITC.

## **6.1.- Parte Experimental**

### **6.1.1.- Preparación de muestras**

El marcaje del caolín con la molécula fluorescente se llevó a cabo del siguiente modo:

- i) Se preparó una disolución de APMES en DMSO al 1% v/v.
- ii) A esta disolución APMES-DMSO se le añadió el isotiocianato de fluoresceína o FITC en una concentración de  $10^{-4}$  M y se mantuvo a temperatura ambiente alrededor de 20 horas, protegido de la luz. Como el FITC es un compuesto fluorescente amino reactivo, puede formar derivados estables cuando reacciona con aminas primarias [11,12] como en el caso de su reacción con el APMES. En este caso se asume la formación de un derivado FITC-APMES vía enlace covalente a partir de la formación de un enlace estable tiourea (véase la figura 2.13 del capítulo 2), tal como publicaron otros investigadores que trabajaron con sistemas similares al descrito en este trabajo [11].
- iii) A continuación, el derivado FITC-APMES se empleó como silano modificado para modificar la superficie del caolín, procediendo de la siguiente forma: a 200 mL de la disolución FITC-APMES en DMSO se añadieron 6 g de caolín intercalado con DMSO (C-DMSO) y tras 24 horas de agitación de la mezcla a temperatura ambiente y protegida de la luz el caolín intercalado con DMSO ya marcado se lavó mediante etapas sucesivas de centrifugación, adición de DMSO al sólido obtenido y agitación de la mezcla (caolín intercalado con DMSO + DMSO añadido). Este ciclo se repitió tres veces y el sólido obtenido en la cuarta centrifugación se secó a vacío durante tres horas a temperatura ambiente. En la figura 2.13 del capítulo 2 se puede ver un

esquema del proceso para realizar el marcaje de una superficie rica en grupos hidroxilo, que en este caso la constituyen las láminas de caolín.

A partir del derivado de caolín intercalado con DMSO marcado (C-DMSOM), se obtuvo el intercalado C-MeOH mediante el procedimiento descrito en el apartado 5.1.1.2, empleando como material de partida el derivado C-DMSOM en lugar de C-DMSO. El derivado C-EDAM se obtuvo siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 5.1.1.3, partiendo del intercalado C-MeOHM en lugar de C-MeOH.

En la figura 6.1 se muestra un esquema del proceso de obtención de los derivados de caolín marcados C-DMSOM, C-MeOHM y C-EDAM respectivamente, a través de las reacciones de intercalación sucesivas previamente descritas.

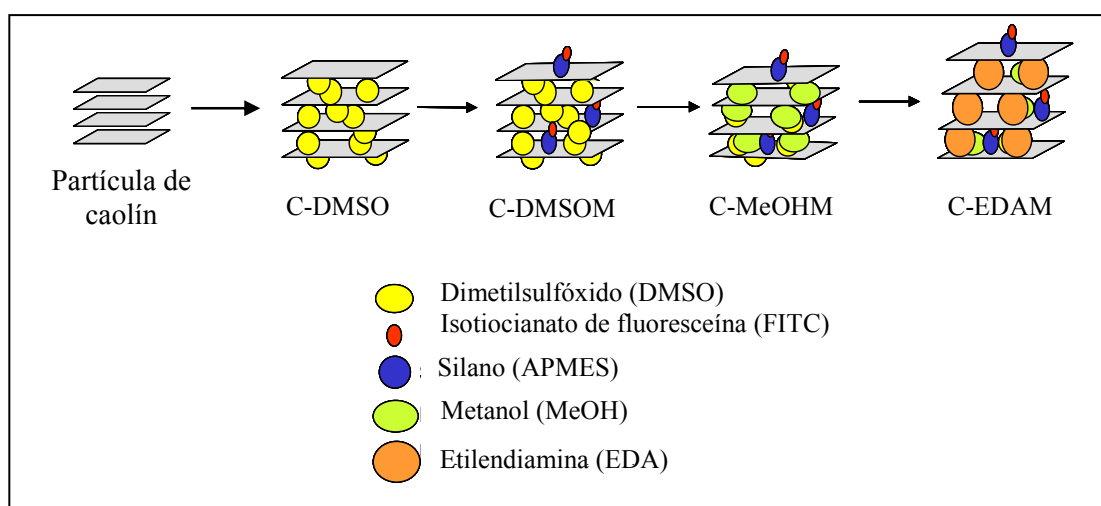


Figura 6.1.- Proceso de obtención de los derivados C-DMSOM, C-MeOHM y C-EDAM.

Además, con el objetivo de llevar a cabo una caracterización fotofísica completa de los distintos derivados de caolín marcados, se emplearon las siguientes disoluciones: a) disolución de isotiocianato de fluoresceína en DMSO, denominada FITC, que fue preparada añadiendo el fluoróforo al DMSO en una concentración de  $10^{-4}$  M y b) una disolución del derivado FITC-APMES. Esta última disolución se preparó a partir de la disolución del silano, APMES, en DMSO al 1% v/v a la que se añadió el marcador FITC en una concentración de  $10^{-4}$  M y se denominó FITC-APMES.



Las muestras analizadas en este estudio y los códigos empleados para cada una de ellas se resumen en la tabla 6.1.

Tabla 6.1.- Muestras analizadas mediante fluorescencia de estado estacionario, a partir de la respuesta fluorescente del isotiocianato de fluoresceína, y códigos empleados para cada una de ellas.

<b>Muestra</b>	<b>Código</b>
Disolución de isotiocianato de fluoresceína en DMSO	FITC
Disolución de isotiocianato de fluoresceína en dimetilsulfóxido + 3-Aminopropildimetiletoxissilano (APMES)	FITC-APMES
Caolín intercalado con dimetilsulfóxido marcado con isotiocianato de fluoresceína (FITC):	C-DMSOM
Caolín intercalado con metanol, marcado con FITC	C-MeOHM
Caolín intercalado con amina, marcado con FITC	C-EDAM

#### 6.1.2.- Equipo y parámetros experimentales

Las medidas se realizaron empleando un fluorímetro Edinburgh FS 900 y en todos los casos se realizaron dos barridos, con un tiempo de adquisición de 0,1 s. y un paso de banda de 1nm. Se recogieron espectros de emisión a longitudes de onda de excitación comprendidas entre 410 nm y 500 nm y espectros de excitación a longitudes de onda de emisión comprendidas entre 480 nm y 560 nm.

Para analizar los derivados de caolín marcados: C-DMSOM, C-MeOHM y C-EDAM se empleó un haz de fibras ópticas bifurcado que permitió excitar y recoger la emisión de las muestras a las distintas longitudes de onda y se trabajó con una apertura de rendijas de 3,6 nm. Para realizar las medidas de emisión y excitación fluorescente de las disoluciones FITC y FITC-APMES en DMSO se emplearon cubetas de cuarzo llenas de las disoluciones respectivas. Para evitar la saturación de los espectros, en el caso de las medidas en disolución fue necesario disminuir la apertura de las rendijas de excitación. Para analizar la disolución FITC se empleó una apertura de rendijas de excitación de 2,7 nm y para el análisis de la disolución FITC-APMES se empleó una apertura de rendijas de excitación de 0,9 nm.

## 6.2.- Resultados y discusión

El análisis fotofísico se llevó a cabo a partir de los cambios observados en los espectros de emisión y de excitación de cada una de las muestras estudiadas, obtenidos a distintas longitudes de onda de excitación y de emisión, respectivamente. Recordemos que el espectro de emisión de un fluoróforo es la representación de la intensidad de emisión frente a la energía de la radiación emitida en términos de la longitud de onda de emisión, medida a una longitud de excitación constante mientras que, su espectro de excitación es la representación de la dependencia de la intensidad de emisión medida a una longitud de onda de emisión constante, para cada longitud de onda de excitación. En primer término se estudiará el comportamiento fotofísico del fluoróforo en disolución. Este análisis incluye el estudio de la respuesta fluorescente de las disoluciones FITC y FITC-APMES.

### 6.2.1.- Estudio del comportamiento fotofísico del isotiocianato de fluoresceína en DMSO (disolución FITC)

La figura 6.2 (a) muestra los espectros de emisión de la disolución FITC, a distintas longitudes de onda de excitación, la figura 6.2 (b) muestra estos mismos espectros normalizados al máximo de emisión y la figura 6.2 (c) muestra los espectros de excitación para la misma muestra a distintas longitudes de onda de emisión.

Como se puede observar en las figuras 6.2 (a) y (b) el espectro de emisión del fluoróforo (FITC) empleado se caracteriza por una banda ancha y sin resolución vibracional cuyo máximo de emisión está centrado en torno a los 554 nm. En la figura 6.2 (a) se puede observar que la intensidad del máximo de emisión aumenta hasta una  $\lambda_{\text{ex}} = 480$  nm, y luego disminuye, siendo la intensidad a 500 nm incluso menor que a 470 nm. También se observa un hombro situado a la izquierda del máximo, localizado alrededor de 520 nm que va desapareciendo al aumentar la  $\lambda_{\text{ex}}$ , cambio que se observa con mayor claridad en los espectros normalizados de la figura 6.2 (b) y que podría ser atribuido a la existencia de distintas especies del fluoróforo en la disolución. En la figura 6.2 (b) también se puede apreciar que la anchura del espectro disminuye al aumentar la  $\lambda_{\text{ex}}$ , debido a la desaparición progresiva del hombro situado a menores longitudes de onda. Teniendo en cuenta los resultados publicados por otros investigadores [4], la variación de los espectros de emisión con la longitud de onda de

excitación (y viceversa) en el caso del fluoróforo empleado, apunta a la presencia de dos especies de fluoróforo que coexisten en estado fundamental.

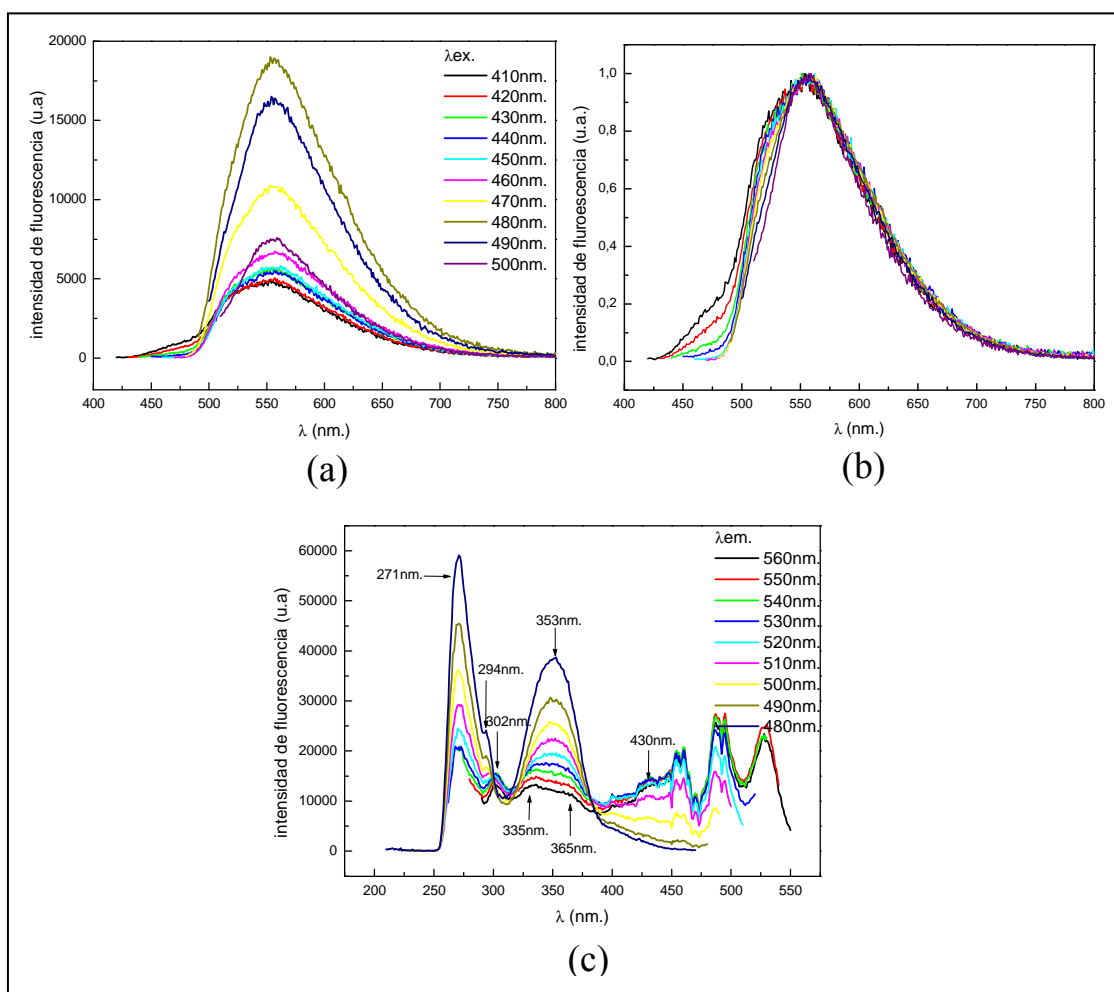


Figura 6.2.- (a) y (b) Espectros de emisión de la disolución FITC, obtenidos a distintas longitudes de onda de excitación sin normalizar y normalizados al máximo de emisión, respectivamente. (c) Espectros de excitación de esta disolución, obtenidos a distintas longitudes de onda de emisión, sin normalizar. (Anchuras de las rendijas de excitación y emisión de 2,7 nm;  $[\text{FITC}] = 1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ).

En la figura 6.2 (c) se observa que al disminuir la  $\lambda_{\text{em}}$  varía la intensidad de las bandas, observándose los siguientes cambios. Los hombros situados alrededor de 335 y 365 nm disminuyen de intensidad mientras se forma una nueva banda con un máximo a 353 nm. La banda situada a 302 nm se desplaza al azul hasta volverse un hombro situado a 294 nm.

Las bandas situadas a 271 y 353 nm aumentan de intensidad al disminuir la  $\lambda_{em}$ . La presencia de un punto isoemisivo en los espectros de excitación apunta a la existencia de un punto isobéstico situado alrededor de 385 nm que, en general, es indicativo de la existencia de dos especies en estado fundamental capaces de emitir a diferentes longitudes de onda pero para las que en estado excitado, en ciertas condiciones, una de ellas se transforma en la otra hasta alcanzar un equilibrio.

### 6.2.2.- Estudio del comportamiento fotofísico del derivado FITC-APMES en DMSO (disolución FITC-APMES)

La figura 6.3 muestra los espectros de emisión y de excitación de una disolución  $10^{-4}$  M del derivado FITC-APMES obtenidos a distintas longitudes de onda de excitación (a) sin normalizar y (b) normalizados al máximo, (c) junto con los espectros de excitación en función de la longitud de onda de emisión.

El espectro de emisión de la muestra FITC-APMES en DMSO se caracteriza por una banda ancha y sin resolución vibracional cuyo máximo de emisión está centrado en torno a los 554 nm y un hombro alrededor de 580 nm. En la figura 6.3 (a) se puede observar que al aumentar la  $\lambda_{ex}$  la intensidad del máximo de emisión en general aumenta hasta una  $\lambda_{ex} = 480$  nm, y disminuye para valores superiores de longitud de onda de excitación observándose a  $\lambda_{ex} = 490$  y 500 nm intensidades de fluorescencia inferiores a la observada a  $\lambda_{ex} = 470$  nm. En la figura 6.3 (b) se observa un aumento mínimo en la anchura a una  $\lambda_{ex} = 480$  nm, debido a un pequeño aumento del hombro situado al rojo del máximo en el espectro. Sin embargo, en esta figura se observa que no existen cambios significativos en la intensidad del hombro situado alrededor de 580 nm al variar la  $\lambda_{ex}$ .

En la figura 6.3 (c), que muestra los espectros de excitación de esta muestra a distintas longitudes de onda de emisión, se observa que al disminuir la  $\lambda_{em}$  varía la intensidad de las bandas de la siguiente forma: de 560 a 550 nm de  $\lambda_{em}$  la intensidad aumenta, y a  $\lambda_{em} < 550$  nm, la intensidad disminuye. Además de estas variaciones en la intensidad no se observan cambios relevantes en la forma de los espectros y las bandas se pueden observar hasta una  $\lambda_{em} = 530$  (a  $\lambda_{em}$  menores éstas no son apreciables).

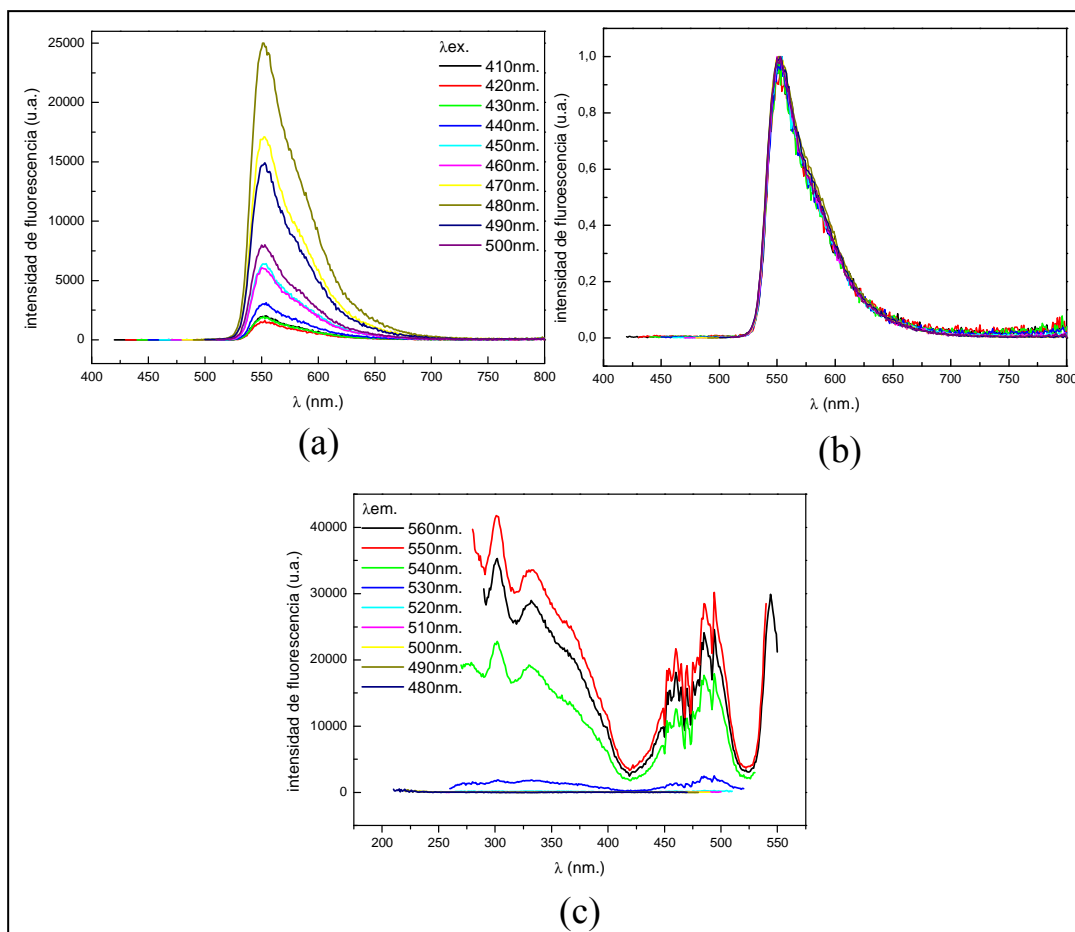


Figura 6.3.- (a) y (b) Espectros de emisión de la disolución FITC-APMES obtenidos a distintas longitudes de onda de excitación, sin normalizar y normalizados al máximo de emisión, respectivamente, (c) Espectros de excitación en función de la longitud de onda de emisión. (Anchuras de las rendijas de excitación y emisión de 0,9 nm;  $[FITC-APMES] = 1 \cdot 10^{-4} M$ ).

Según los espectros de emisión obtenidos deberíamos observar un espectro de excitación con un máximo en torno a los 550 nm. Sin embargo, esto no es lo que se observa. Una posible explicación sería que la forma del espectro podría no ser la real, y estar distorsionada por efecto de la intensidad de la señal que le llega al detector. Este comportamiento refleja una distorsión típica de los espectros que se produce cuando la concentración es muy elevada o la apertura de las rendijas es muy grande. En este caso la apertura de las rendijas es de 0,9 nm (relativamente pequeña) por lo que sería necesario comprobar el otro posible efecto que es la concentración de la disolución ( $10^{-4} M$ ).

Para comprobar esta hipótesis se realizó una dilución de la disolución anterior tomando 1 mL de la disolución  $10^{-4}$  M de FITC-APMES en DMSO y añadiendo 49 mL de DMSO resultando una disolución con una concentración de fluoróforo FITC-APMES de  $2 \cdot 10^{-6}$  M.

En este caso las medidas se llevaron a cabo con una apertura de rendijas de excitación y emisión de 1,8 nm. La figura 6.4 muestra los espectros de emisión de la muestra FITC-APMES en DMSO tras la dilución, obtenidos a distintas longitudes de onda de excitación, sin normalizar (figura 6.4 (a)) y normalizados al máximo de emisión (figura 6.4 (b)). Asimismo, la figura 6.4 (c) muestra los espectros de excitación de esta muestra, sin normalizar y la figura 6.4 (d) los espectros de excitación que se pudieron normalizar al máximo, obtenidos a distintas longitudes de onda de emisión.

El espectro de emisión del derivado FITC-APMES en DMSO diluido se caracteriza por una banda ancha y sin resolución vibracional cuyo máximo de emisión está centrado en torno a los 542 nm. En la figura 6.4 (a) se puede observar que al aumentar la  $\lambda_{\text{ex}}$  la intensidad del máximo de emisión en general aumenta hasta una  $\lambda_{\text{ex}} = 490$  nm, si bien está bastante próximo al observado a una  $\lambda_{\text{ex}} = 480$  nm observado en los casos anteriores. Asimismo, se observa un hombro situado a la derecha del máximo, alrededor de 570 nm, cuya intensidad no varía de forma significativa con la  $\lambda_{\text{ex}}$ . Al normalizar los espectros no se observan cambios relevantes en la forma de los espectros.

En los espectros de excitación sin normalizar (figura 6.4 (c)) se aprecia que la dependencia de la fluorescencia en función de la  $\lambda_{\text{ex}}$  es similar para todas las  $\lambda_{\text{em}}$  estudiadas y que la intensidad en todos los casos es máxima a  $\lambda$  alrededor de 540 nm, que corresponde al máximo de emisión.

En las figuras 6.4 (c) y (d) se observa que la intensidad del máximo aumenta al disminuir la  $\lambda_{\text{em}}$  desde  $\lambda_{\text{em}} = 560$  hasta 540 nm, y a menores  $\lambda_{\text{em}}$  la intensidad disminuye. Cuando se normalizan los espectros al máximo se puede ver que el ancho de la banda principal se mantiene constante y la forma de los espectros normalizados a  $\lambda_{\text{em}} = 560, 550$  y 540 nm es la misma. El hecho de que la forma de los espectros de emisión sea independiente de la longitud de onda de excitación y la forma de los espectros de excitación sea independiente de la longitud de onda de emisión a la que

están recogidos es indicativo de que o bien existe una única especie emisora o bien si existe más de una especie emisora, sólo una se podría formar por excitación directa de monómeros mientras que el resto se formaría en estado excitado.

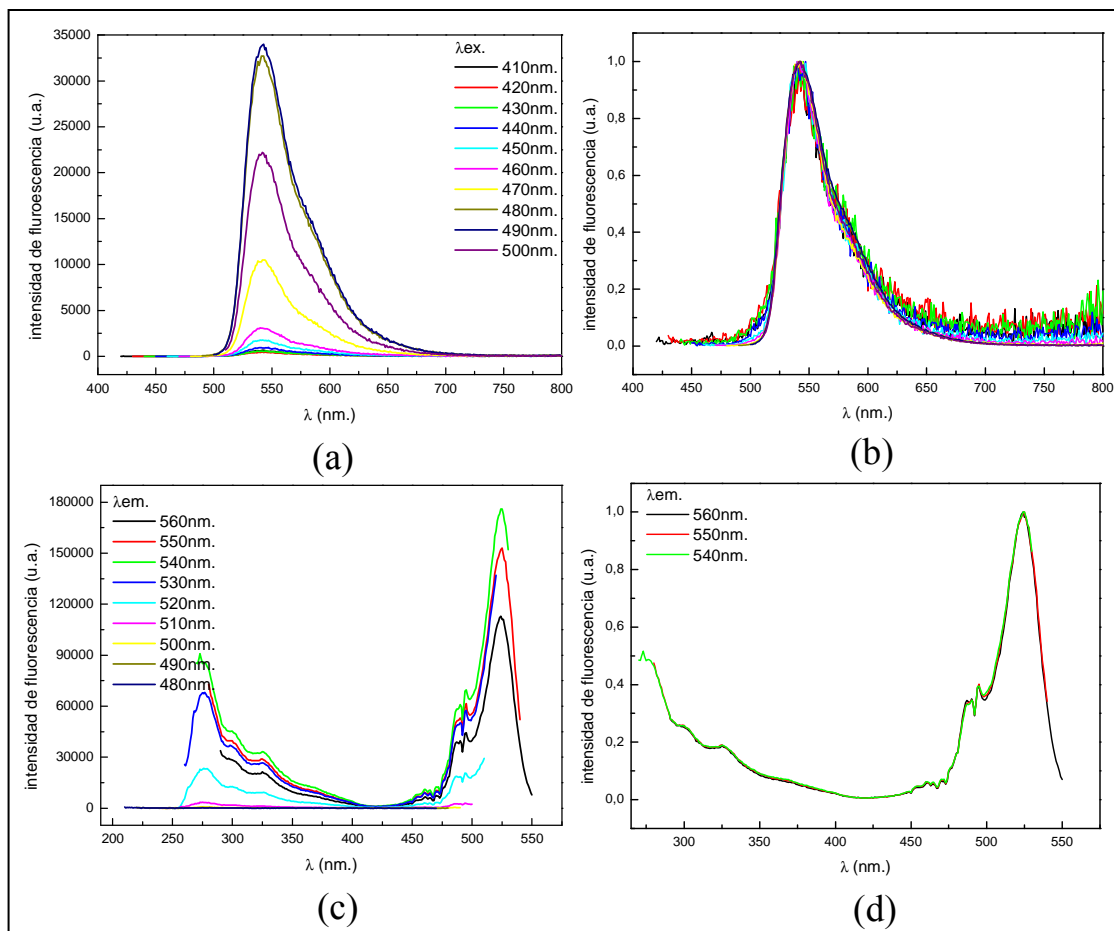


Figura 6.4.- (a) Espectros de emisión de la disolución FITC-APMES, obtenidos a distintas longitudes de onda de excitación sin normalizar y (b) normalizados al máximo de emisión; (c) espectros de excitación sin normalizar y (d) normalizados al máximo de excitación. (Anchuras de las rendijas de excitación y emisión de 1,8 nm;  $[FITC-APMES] = 2 \cdot 10^{-6}$  M).

Para concluir con la optimización de las condiciones espectrales de medida se llevaron a cabo unas medidas de la muestra FITC-APMES con una concentración final de fluoróforo de  $2 \cdot 10^{-6}$  M, aumentando la apertura de las rendijas de excitación y de emisión a 2,7 nm. La figura 6.5 muestra los espectros de emisión de esta dilución, obtenidos a distintas longitudes de onda de excitación, sin normalizar (figura 6.5 (a)) y normalizados al máximo de emisión (figura 6.5 (b)). Asimismo, la figura 6.5 (c)

muestra los espectros de excitación de esta muestra, sin normalizar y la figura 6.5 (d) los espectros de excitación que se pudieron normalizar al máximo, obtenidos a distintas longitudes de onda de emisión.

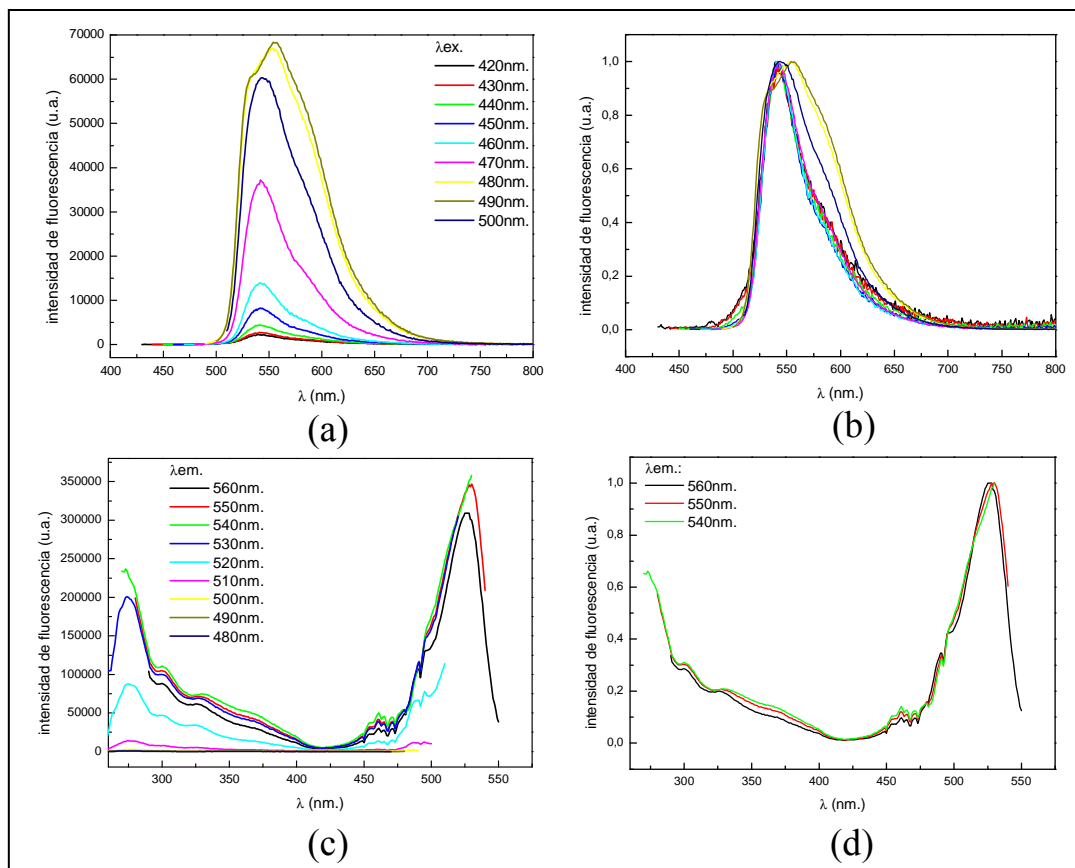


Figura 6.5.- (a) Espectros de emisión de la disolución FITC-APMES, obtenidos a distintas longitudes de onda de excitación sin normalizar y (b) normalizados al máximo de emisión; (c) espectros de excitación sin normalizar y (d) normalizados al máximo de excitación. (Anchuras de las rendijas de excitación y emisión de 2,7 nm;  $[FITC-APMES] = 2 \cdot 10^{-6}$  M).

Los espectros de emisión y excitación de esta muestra mostraron un comportamiento similar al observado en la muestra con una concentración final de fluoróforo de  $2 \cdot 10^{-6}$  M, en la que se utilizó rendijas con una anchura de 1,8 nm. En las figuras 6.5 (a) y (b) que muestran los espectros de emisión sin normalizar y normalizados, respectivamente, se observa una banda ancha sin resolución vibracional, centrada en torno a los 542 nm y un hombro alrededor de los 580 nm. La figura 6.5 (a) muestra, al igual que en la muestra anterior, que la intensidad del máximo aumenta hasta una



$\lambda_{\text{ex}} = 490$  nm, siendo ésta muy próxima a la intensidad de emisión al emplear una  $\lambda_{\text{ex}} = 480$  nm. Sin embargo, a diferencia de la muestra anterior, en este caso la forma de los espectros cambia a  $\lambda_{\text{ex}} = 480$  nm y 490 nm, y el máximo se desplaza hacia el rojo, hasta alrededor de los 554 nm, y aparece un hombro situado alrededor de los 532 nm a la izquierda del máximo. Estos cambios son posiblemente atribuibles a la saturación del detector pues la señal que le llega es bastante intensa, siendo mayor a la empleada en la muestra anterior, ya que se emplearon mayores rendijas de excitación y de emisión.

De los resultados anteriores se deduce que la disolución FITC-APMES menos diluida ( $[\text{FITC-APMES}] = 1 \cdot 10^{-4}$  M) produce saturación en los experimentos de excitación y la disolución más diluida ( $[\text{FITC-APMES}] = 2 \cdot 10^{-6}$  M) y con aperturas de rendijas de 2,7 nm produce saturación en los experimentos de emisión.

Por lo tanto, de todas las condiciones estudiadas se seleccionaron las correspondientes a la segunda prueba, que corresponde a la disolución de FITC-APMES en DMSO de  $2 \cdot 10^{-6}$  M y rendijas de excitación y emisión con una anchura de 1,8 nm. Por este motivo de ahora en adelante cuando se haga referencia a la disolución FITC-APMES, se estará hablando de la disolución previamente mencionada. Estos experimentos nos permiten seleccionar una longitud de onda de excitación adecuada para experimentos futuros de 480 nm.

En la figura 6.6 se observan, a modo de ejemplo, los espectros de emisión normalizados de la disolución FITC y de la disolución FITC-APMES, a una longitud de onda de excitación de 480 nm.

Como se puede observar en la figura 6.6, la emisión de fluorescencia del fluoróforo empleado en este estudio se caracteriza por una banda ancha y sin resolución vibracional tanto en el caso del FITC como en el del derivado FITC-APMES. Sin embargo, al comparar el espectro del derivado FITC-APMES (proveniente del enlace covalente entre el fluoróforo FITC y el silano APMES) con el de la molécula de FITC se observa una disminución en la anchura del espectro y un desplazamiento del máximo de emisión hacia menores longitudes de onda.

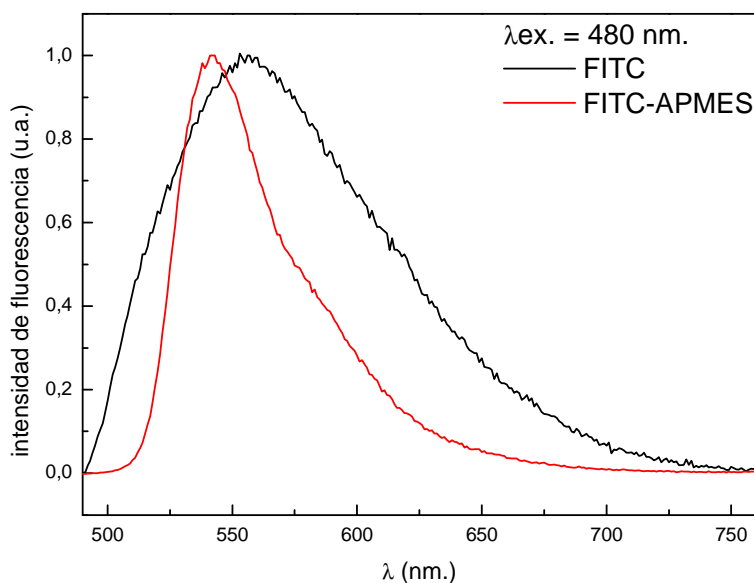


Figura 6.6.- Espectros de emisión de la disolución FITC (negro), (Anchuras de las rendijas de excitación y emisión de 2,7 nm;  $[FITC] = 1 \cdot 10^{-4}$  M) y de la disolución FITC-APMES (rojo), (Anchuras de las rendijas de excitación y emisión de 1,8 nm;  $[FITC-APMES] = 2 \cdot 10^{-6}$  M, obtenidos a una  $\lambda_{ex.} = 480$  nm., normalizados al máximo de emisión.

La disminución de la anchura espectral en el caso del derivado FITC-APMES es indicativo de que existe una distribución más estrecha (y por tanto más homogénea) de microentornos distintos en el entorno más inmediato del fluoróforo. Esto se podría justificar fácilmente teniendo en cuenta que se trata en primer lugar de una molécula distinta (aunque el grupo fluorescente sea el mismo) y, en segundo a que el microentorno del grupo fluorescente (FITC) en este derivado está fuertemente influido por la presencia del silano al que está químicamente unido, haciendo que se encuentre en un microentorno con una movilidad más restringida que en el caso de la molécula de FITC libre.

Por otra parte, el desplazamiento espectral del máximo de emisión del derivado FITC-APMES hacia menores longitudes de onda puede justificarse en base a dos posibles hipótesis. En primer lugar, en medios fluidos como es el caso de esta disolución un desplazamiento espectral hacia menores longitudes de onda sería indicativo, en principio, de una disminución en la polaridad de entorno del fluoróforo. Esta explicación estaría de acuerdo con un microentorno más apolar debido a la

presencia del silano en la disolución tanto unido químicamente en el derivado (FITC-APMES) como el efecto debido al silano remanente en la disolución de DMSO debido al exceso de silano que se adiciona para la preparación del derivado FITC-APMES. En segundo lugar, este desplazamiento hacia menores longitudes de onda también se puede justificar a partir de la disminución de la movilidad del derivado FITC-APMES, lo que implicaría un microentorno más rígido que en el caso del FITC. Finalmente, es evidente que la presencia del silano debe aumentar la basicidad del medio de tal manera que se favorezca la presencia de la especie dianiónica del FITC cuya fluorescencia se asemeja a la obtenida [4].

### **6.2.3.- Estudio del comportamiento fotofísico del derivado C-DMSO marcado con isotiocianato de fluoresceína (Muestra C-DMSOM)**

La figura 6.7 (a) muestra los espectros de emisión sin normalizar del derivado C-DMSO marcado con FITC (Muestra C-DMSOM), obtenidos a distintas longitudes de onda de excitación, y la figura 6.7 (b) muestra estos mismos espectros normalizados. Por otro lado, la figura 6.7 (c) muestra los espectros de excitación de la misma muestra, sin normalizar y la figura 6.7 (d), los espectros que se pudieron normalizar al máximo, obtenidos a distintas longitudes de onda de emisión.

En la figura 6.7 (a) y (b) se observa que la forma de los espectros de emisión es similar a la forma de los espectros de la disolución FITC-APMES (véanse las figura 6.4 (a) y (b)). En este caso se observa un máximo situado alrededor de 530 nm y un hombro a 560 nm. La intensidad del máximo de emisión aumenta hasta una longitud de onda de excitación de 480 nm y luego disminuye. Asimismo, en la figura 6.7 (b) se aprecia un aumento de la anchura del espectro a  $\lambda_{\text{ex}} \geq 480$  nm debido a la presencia del hombro situado al rojo del máximo y se alcanza la máxima anchura a  $\lambda_{\text{ex}} = 480$  nm. Por otro lado, la forma de los espectros de excitación también es similar a la observada en la disolución FITC-APMES (véanse las figuras 6.4 (c) y (d)) y a lo que aparece publicado por otros autores que estudiaron las propiedades fluorescentes de la fluoresceína [4].

Con objeto de realizar una comparación, en la figura 6.8 se muestran los espectros de emisión de las disoluciones FITC y FITC-APMES, así como del derivado C-DMSO marcado con el fluoróforo, denominado C-DMSOM, obtenidos a una  $\lambda_{\text{ex}} = 480$  nm y normalizados al máximo de emisión en cada caso.

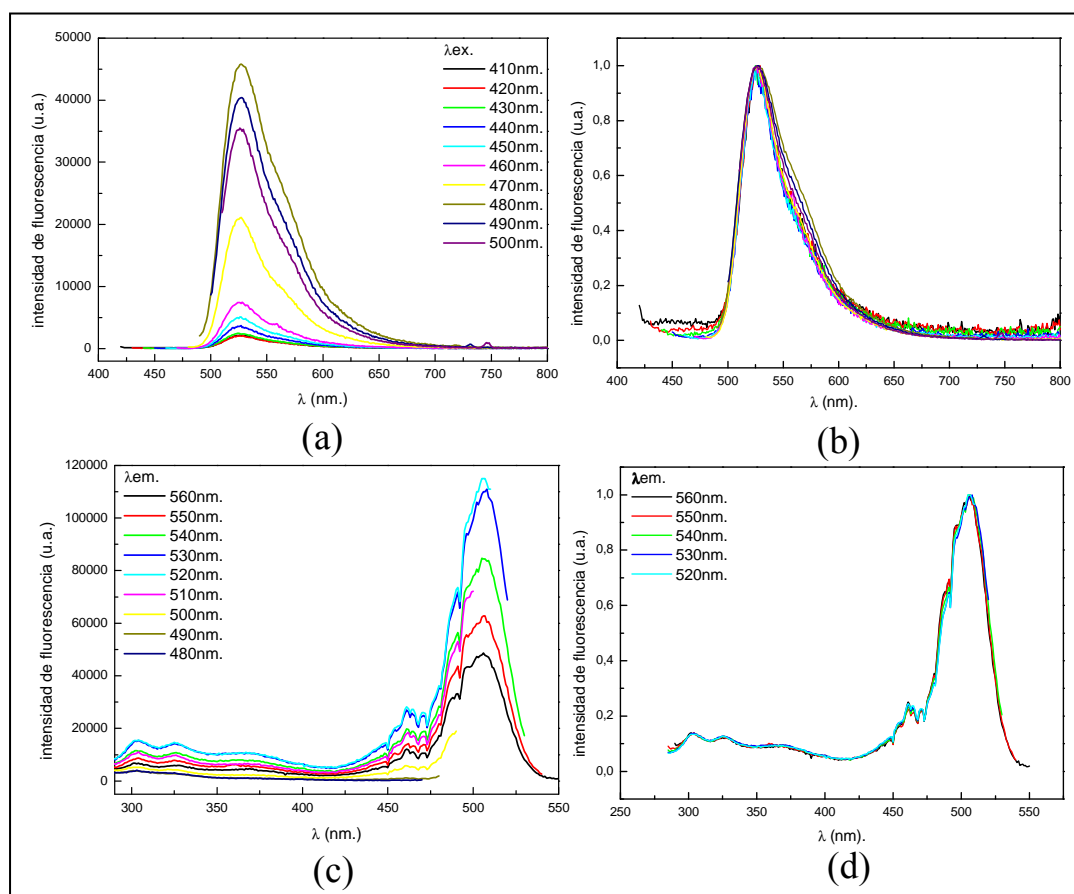


Figura 6.7.- (a) Espectros de emisión de la muestra C-DMSOM, obtenidos a distintas longitudes de onda de excitación sin normalizar y (b) normalizados al máximo de emisión. (c) Espectros de excitación de la misma muestra sin normalizar y (d) normalizados, obtenidos a distintas longitudes de onda de emisión. (Anchuras de las rendijas de excitación y emisión de 3,6 nm).

En la figura 6.8 se puede observar con claridad que el máximo de emisión del espectro de la muestra C-DMSOM se encuentra desplazado hacia el azul respecto a los máximos de las disoluciones FITC y FITC-APMES. Este resultado está de acuerdo con los resultados obtenidos en otros trabajos de investigación realizados previamente por el grupo [3,13-18], en los que se evidencia que una mayor rigidez del microentorno en el que se encuentra inmerso el fluoróforo implica un desplazamiento hacia menores longitudes de onda de emisión (o mayores números de onda).

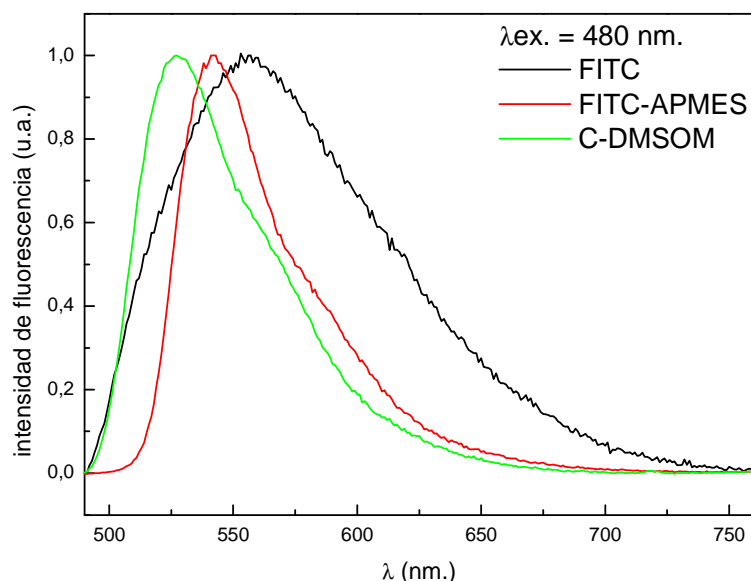


Figura 6.8.- Espectros de emisión de las disoluciones FITC (negro), FITC-APMES (rojo) y de la muestra C-DMSOM (verde), obtenidos a una  $\lambda_{\text{ex}} = 480 \text{ nm}$ , normalizados al máximo de emisión.

#### 6.2.4.- Estudio del comportamiento fotofísico del derivado C-MeOH marcado con isotiocianato de fluoresceína (Muestra C-MeOHM)

La figura 6.9 (a) muestra los espectros de emisión del derivado C-MeOH marcado con el fluoróforo, FITC, (Muestra C-MeOHM), obtenidos a distintas longitudes de onda de excitación, sin normalizar y la figura 6.9 (b) muestra estos mismos espectros normalizados. Por otro lado, la figura 6.9 (c) muestra los espectros de excitación de la misma muestra, sin normalizar y la figura 6.9 (d), los espectros que se pudieron normalizar al máximo, obtenidos a distintas longitudes de onda de emisión.

En los espectros de emisión de la muestra C-MeOHM, se observa un comportamiento similar al de la muestra C-DMSOM (véanse las figuras 6.7 (a) y (b)), es decir, un máximo alrededor de 530 nm y un hombro a mayores longitudes de onda situado alrededor de 560 nm, tal como muestran las figuras 6.9 (a) y (b). En la figura 6.9 (a) se observa que la intensidad del máximo de emisión aumenta hasta una longitud de onda de excitación de 480 nm y luego disminuye. Asimismo, en la figura 6.9 (b) se aprecia un aumento de la anchura del espectro a  $\lambda_{\text{ex}} = 480$  y 490 nm debido a la presencia del hombro situado al rojo del máximo y se alcanza la máxima anchura a  $\lambda_{\text{ex}} = 480 \text{ nm}$ .

Por otro lado, la forma de los espectros de excitación mostrados en las figuras 6.9 (c) y (d) es similar a la observada en la disolución FITC-APMES (véanse las figuras 6.4 (c) y (d)) y en la muestra C-DMSOM (véanse las figuras 6.7 (c) y (d)).

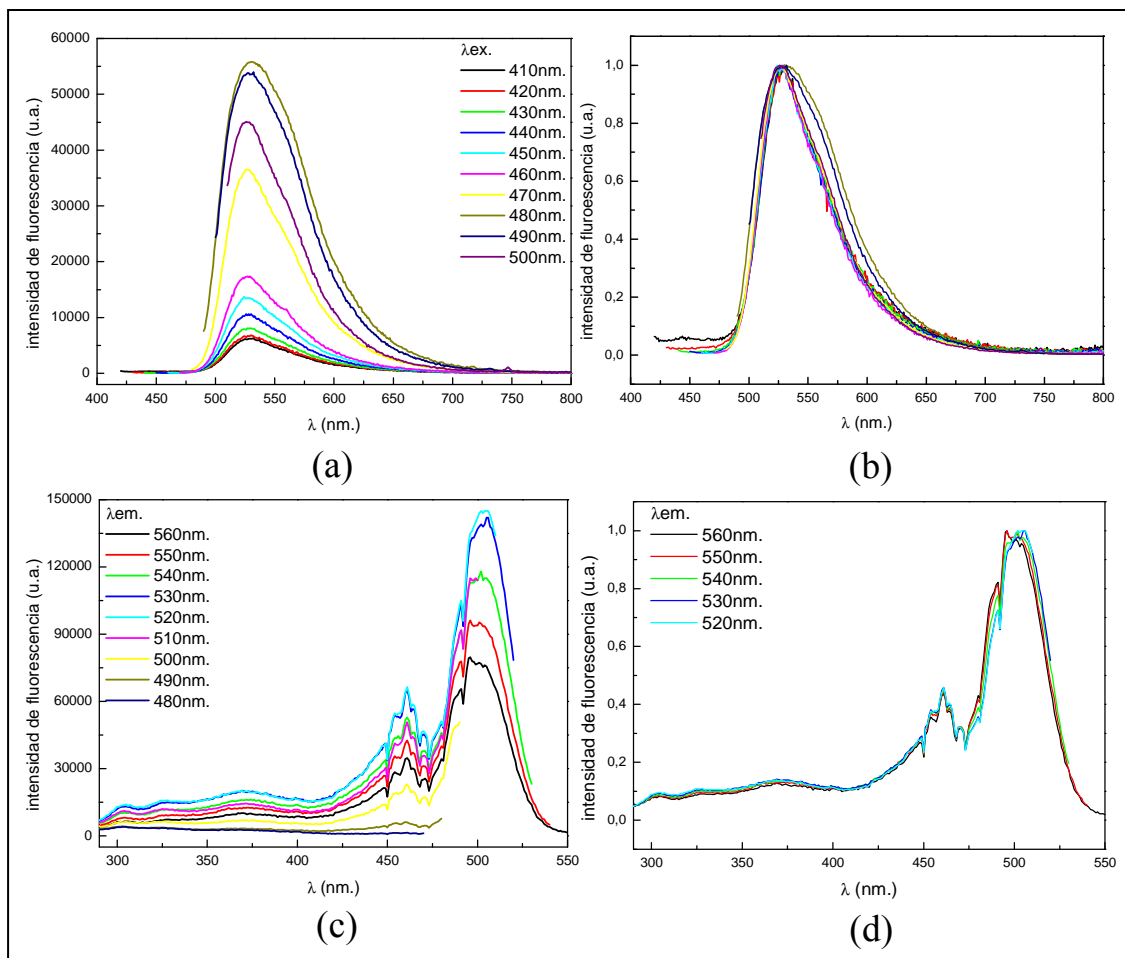


Figura 6.9.- (a) Espectros de emisión de la muestra C-MeOHM, obtenidos a distintas longitudes de onda de excitación sin normalizar y (b) normalizados al máximo de emisión. (c) Espectros de excitación de la misma muestra sin normalizar y (d) normalizados, obtenidos a distintas longitudes de onda de emisión. (Anchura de rendijas de excitación y emisión de 3,6 nm).

En la figura 6.10 se muestran los espectros de emisión del fluoróforo en disolución correspondiente a las muestras FITC y FITC-APMES en DMSO, y de las muestras C-DMSOM y C-MeOHM, obtenidos a una  $\lambda_{ex} = 480$  nm, normalizados al máximo de emisión en cada caso. Se observa que los máximos de emisión de las muestras C-DMSOM y C-MeOHM coinciden, sin embargo la forma de ambas bandas no es la

misma. En concreto se observa un ensanchamiento de la banda de emisión de fluorescencia en la muestra C-MeOHM como consecuencia de un aumento de la contribución hacia altos valores de longitud de onda. Este ensanchamiento evidencia una mayor heterogeneidad en el microentorno del fluoróforo en el derivado de C-MeOHM respecto al derivado C-DMSOM. Teniendo en cuenta los resultados anteriores correspondientes a la caracterización por DRX y por FTIR este ligero ensanchamiento de la banda podría ser debido a que aún queda una pequeña cantidad de moléculas de DMSO en el caolín y en el espectro de emisión de fluorescencia estaríamos viendo ambas contribuciones, la debida a entornos ricos en DMSO y la debida a entornos ricos en MeOH y agua en el derivado C-MeOH (que probablemente sea el hombro observado a mayores longitudes de onda).

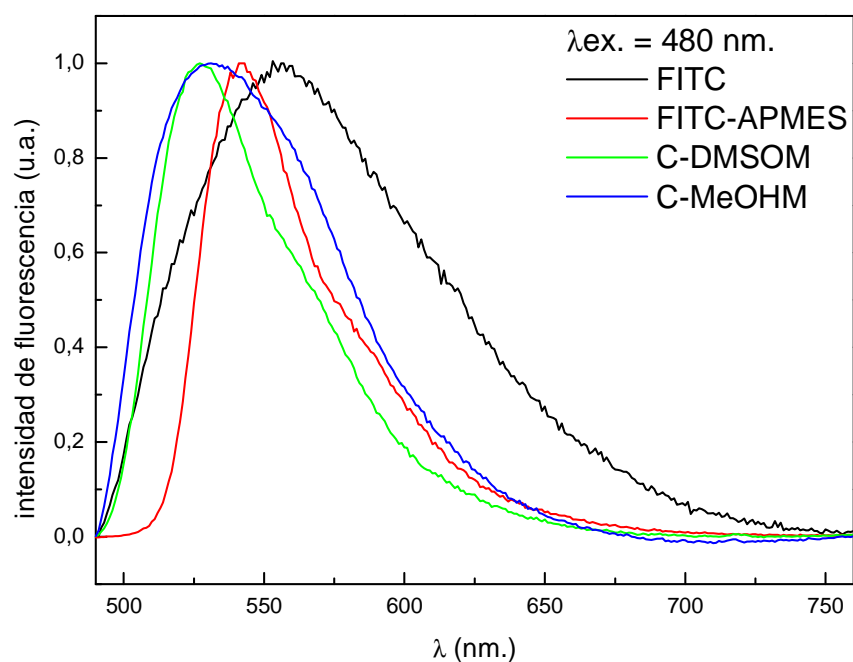


Figura 6.10.- Espectros de emisión de las disoluciones FITC (negro), FITC-APMES (rojo) y de las muestras C-DMSOM (verde) y C-MeOHM (azul), obtenidos a una  $\lambda_{\text{ex}} = 480 \text{ nm}$ , normalizados al máximo de emisión.

#### 6.2.5.- Estudio del comportamiento fotofísico del derivado C-EDA marcado con isotiocianato de fluoresceína (Muestra C-EDAM)

La figura 6.11 (a) muestra los espectros de emisión del derivado C-EDA marcado con el fluoróforo, FITC, (Muestra C-EDAM), obtenidos a distintas longitudes de onda de excitación, sin normalizar y la figura 6.11 (b) muestra estos mismos espectros

normalizados. Asimismo, la figura 6.11 (c) muestra los espectros de excitación de la misma muestra, sin normalizar, y por último la figura 6.11 (d) muestra los espectros de excitación que se pudieron normalizar al máximo, obtenidos a distintas longitudes de onda de emisión.

En los espectros de emisión de la muestra C-EDAM mostrados en las figuras 6.11 (a) y (b) se observa un máximo alrededor de 530 nm y un hombro localizado alrededor de 560 nm, de forma similar a lo observado en las muestras C-DMSOM y C-MeOHM (véanse las figuras 6.7 (a) y (b) y las figuras 6.9 (a) y (b), respectivamente). Además, se observan dos bandas de menor intensidad situadas alrededor de 478 y 445 nm, que no se pudieron apreciar en ninguna de las otras muestras estudiadas.

Por otro lado, en los espectros de excitación mostrados en las figuras 6.11 (c) y (d) se observa un máximo situado alrededor de 507 nm y se aprecia también que la forma de los espectros de excitación es similar a la observada en la disolución FITC-APMES (véanse las figuras 6.4 (c) y (d)), en la muestra C-DMSOM (véanse figuras 6.7 (c) y (d)) y en la muestra C-MeOH (véanse las figuras 6.9 (c) y (d)).

En la figura 6.11 (a) y (b) se observa que la forma de los espectros de emisión varía en función de la longitud de onda de excitación, de forma similar a lo observado en las muestras C-DMSOM y C-MeOHM, lo que indicaría la coexistencia de al menos dos especies del fluoróforo que se comportarían de forma independiente en estos derivados de caolín.

En la figura 6.12 (a) se muestran los espectros de emisión de las disoluciones FITC, FITC-APMES y de las muestras C-DMSOM, C-MeOHM y C-EDAM, obtenidos a una longitud de onda de excitación de 480 nm normalizados al máximo de emisión y a título ilustrativo la figura 6.12 (b) muestra únicamente los espectros de emisión de las muestras C-DMSOM, C-MeOHM y C-EDAM, obtenidos a la misma  $\lambda_{ex}$ .



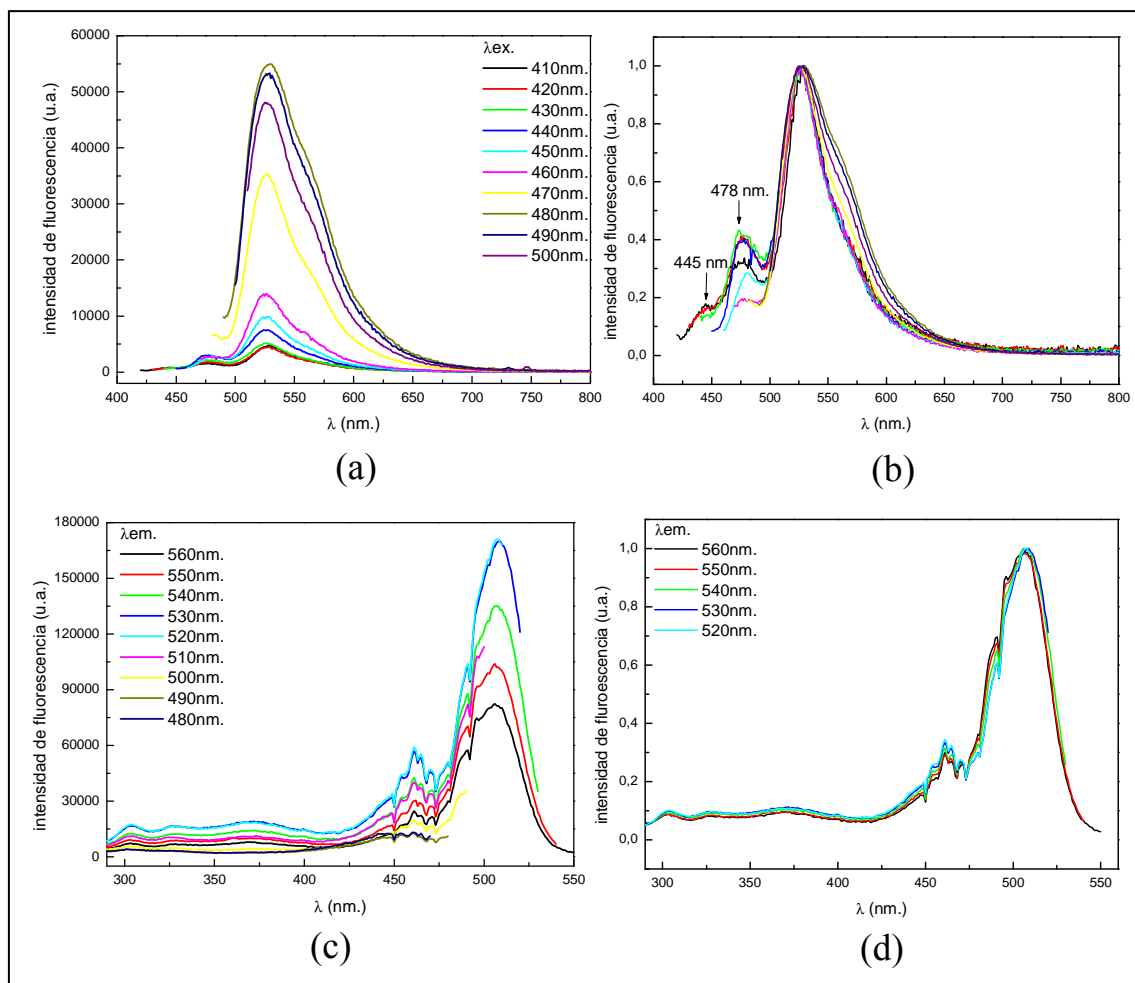


Figura 6.11.- (a) Espectros de emisión de la muestra C-EDAM, obtenidos a distintas longitudes de onda de excitación sin normalizar y (b) normalizados al máximo de emisión, (c) Espectros de excitación de la misma muestra sin normalizar, y (d) normalizados al máximo, obtenidos a distintas longitudes de onda de emisión. (Anchuras de las rendijas de excitación y emisión de 3,6 nm).

En la figura 6.12 (a) se puede observar en primer término que los máximos de las muestras de los derivados de caolín: C-DMSOM, C-MeOHM y C-EDAM prácticamente coinciden. Sin embargo, se observa que en la muestra C-MeOHM el hombro situado a la derecha del máximo es más intenso que en las muestras C-DMSOM y C-EDAM, característica que se repite a todas las  $\lambda_{ex}$  analizadas. Este comportamiento se observa con mayor claridad en la figura 6.12 (b).

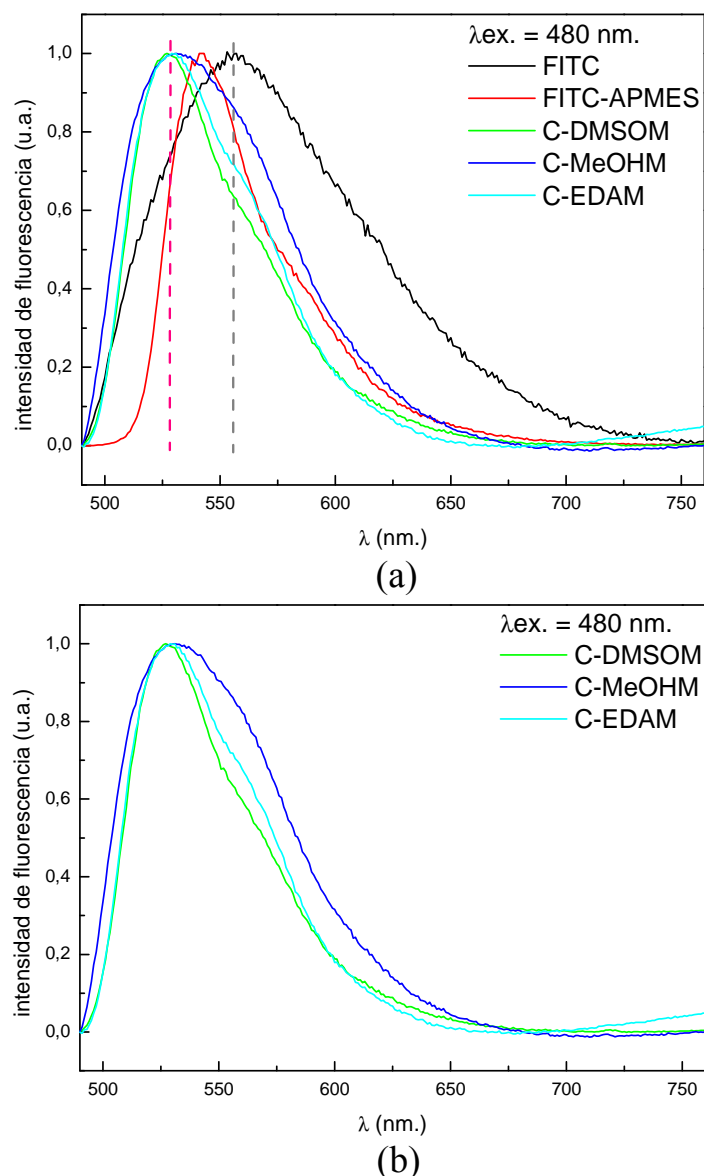


Figura 6.12.- (a) Espectros de emisión de las disoluciones FITC (negro), FITC-APMES (rojo) y de las muestras C-DMSOM (verde), C-MeOHM (azul) y C-EDAM (celeste), obtenidos a  $\lambda_{ex} = 480 \text{ nm.}$ , normalizados al máximo de emisión (b) Espectros de emisión de las muestras C-DMSOM (verde), C-MeOHM (azul) y C-EDAM (celeste), obtenidos a la misma  $\lambda_{ex}$  y normalizados al máximo de emisión.

La disminución de la anchura de la banda de emisión del derivado C-EDA respecto a la del derivado C-MeOH estaría de acuerdo con los resultados obtenidos mediante DRX y FTIR, que sugieren que las moléculas de amina del derivado C-EDA promueven la desintercalación de moléculas de metanol y de agua presentes en el derivado C-MeOH. Por otro lado aquellos resultados también indican la existencia de interacciones intermoleculares fuertes entre las moléculas de DMSO y las láminas del caolín. En

consecuencia, en la banda de emisión de derivado C-EDA se estaría viendo fundamentalmente la contribución debida a entornos ricos en DMSO y la debida a entornos ricos en EDA.

En la figura 6.12 (a) también se puede observar que la banda de emisión de la disolución FITC es la de mayor anchura, comportamiento que se reproduce a todas las  $\lambda_{\text{ex}}$  estudiadas. Asimismo, se aprecia que el hombro situado a la derecha del máximo en los derivados de caolín parece corresponder al máximo de emisión de la disolución FITC (línea segmentada gris). Paralelamente, el máximo de emisión de los derivados de caolín coincide con el hombro situado a la izquierda del máximo en la disolución FITC (línea segmentada rosa).

Finalmente, la figura 6.12 (a) también muestra desplazamientos de los máximos de emisión de las distintas muestras. A todas las  $\lambda_{\text{ex}}$  estudiadas, de menor a mayor longitud de onda, se observó el siguiente orden de aparición de los máximos:

- i) En primer lugar, los derivados de caolín marcado C-DMSOM, C-MeOHM y C-EDAM, mostraron espectros de emisión cuyos máximos se situaron entre 525 y 532nm.
- ii) En segundo, el derivado FITC-APMES en DMSO, mostró espectros de emisión cuyos máximos se situaron alrededor de los 542 nm.
- iii) Finalmente, el FITC en DMSO, (disolución FITC) mostró espectros de emisión cuyos máximos se situaron entre 552 y 559 nm.

Estos desplazamientos podrían ser consecuencia de cambios en la polaridad y/o rigidez de las muestras [19,20]. Por un lado, al aumentar la polaridad del medio, la estabilización del estado excitado debido al acoplamiento dipolar es más importante [19], lo que ocasiona que la emisión de fluorescencia se desplace a mayores longitudes de onda (hacia el rojo). Por otro lado, el desplazamiento al azul de los máximos de las muestras C-DMSOM, C-MeOHM y C-EDAM, respecto a las bandas de las disoluciones FITC y FITC-APMES podría reflejar la mayor rigidez del entorno del FITC en las primeras, ya que estas muestras son sólidas, mientras que en las segundas el marcador se encuentra en disolución. Este fenómeno podría explicarse considerando que un aumento de la rigidez del medio en el cual se encuentra inmerso la molécula fluorescente, ocasiona el desplazamiento de la emisión de fluorescencia a menores

longitudes de onda (hacia el azul), debido a que la velocidad de relajación del disolvente disminuye y en consecuencia el acoplamiento dipolar es menos efectivo [19,21,22].

#### **6.2.6.- Análisis e interpretación de los espectros de emisión de fluorescencia del FITC y de sus derivados**

En primer lugar nos centraremos en la respuesta fluorescente del fluoróforo, FITC, en la disolución de DMSO. Las figuras 6.2 (a), (b) y (c) muestran que los espectros de emisión varían en función de la longitud de onda de excitación y viceversa.

De acuerdo al trabajo publicado por R. Sjöback y col. [4], la variación de los espectros de emisión con la longitud de onda de excitación (y viceversa) en el caso del fluoróforo empleado, apunta a la presencia de dos especies de fluoróforo que coexisten en estado fundamental. Por otro lado, en un trabajo de investigación realizado por J. Yguerabide y col. [23] se indicó que, en el caso de existir dos especies emisoras del fluoróforo, la debida al monoanión y la debida al dianión, si en estado excitado una de ellas se convierte en la segunda ello se reflejaría en que la emisión de una de las especies aumentaría en detrimento de la emisión de la otra. En nuestro caso, además de ocurrir esto pues el máximo de emisión y el hombro situado a menores longitudes de onda corresponden a las emisiones de dos especies de FITC, los espectros de excitación muestran un punto isobéstico (figura 6.2(c)). Estos resultados parecen avalar la hipótesis de la existencia de la especie monoaniónica y dianiónica en la disolución en DMSO.

En el caso del derivado FITC-APMES en DMSO no se observaron cambios significativos en la forma de los espectros de emisión y excitación al variar las longitudes de onda de excitación y de emisión, respectivamente, por lo que se podría concluir que existe una única especie presente en la disolución en el estado fundamental y si existiera más de una especie, el equilibrio protolítico entre las especies se debe producir en estado excitado, de acuerdo a lo publicado por otros investigadores [4].

En los apartados anteriores se observaron tres diferencias principales en cuanto al comportamiento espectral del FITC-APMES con respecto al FITC que eran un aumento del rendimiento cuántico, un desplazamiento espectral hacia el azul y una disminución

de la anchura del espectro, tal como se puede observar en la figura 6.6. Estos resultados se podrían justificar teniendo en cuenta que las especies que fluorescen son diferentes.

Con objeto de asignar las especies de FITC correspondientes a las bandas fluorescentes observadas, se compararon los espectros obtenidos con los publicados por otros autores que estudiaron la respuesta fluorescente de la fluoresceína en distintas disoluciones reguladoras [4,5,23]. En ellos se observó que la emisión del dianión generalmente se manifestaba a menores longitudes de onda que la emisión de monoanión. Por ejemplo, Sjöback y col. [4] publicaron que en los espectros de emisión del fluoróforo se observó un máximo alrededor de los 512 nm, correspondiente al dianión y un hombro situado alrededor de 550 nm correspondiente al monoanión. Por otro lado, J. Yguerabide [23] y col. observaron un máximo alrededor de 512 nm, asignado al dianión y un hombro situado entre 545-550 nm, asignado al monoanión. Según estos y otros trabajos que publicaron resultados similares, se consideró que en la disolución FITC la contribución del monoanión corresponde al máximo de emisión y que la contribución del dianión se refleja en el hombro situado a menor longitud de onda respecto al máximo de emisión.

Por tanto, parece que la especie que predomina en el caso del FITC es el monoanión y que existe una pequeña cantidad del dianión que se muestra en forma de un hombro a la izquierda del máximo. Por su parte, en el caso del FITC-APMES parece que la especie predominante es el dianión, coincidiendo con el hombro en el FITC. El predominio de la especie dianiónica en la disolución FITC-APMES podría explicarse considerando la presencia de las aminas provenientes del silano APMES. Los grupos amino sin reaccionar podrían haberse protonado, ocasionando la estabilización de la especie dianiónica en el derivado FITC-APMES. Ello explicaría los cambios observados en la forma y en la posición espectral en ambos derivados.

Estos resultados concordarían con los resultados obtenidos en otros trabajos de investigación en los que se publicó que el rendimiento cuántico del dianión es mayor al del monoanión [4,7,23]. Esto estaría de acuerdo con lo que se ha observado en este trabajo, ya que en apartados anteriores se concluyó que el derivado FITC-APMES tenía un rendimiento cuántico superior al FITC, prueba de ello es que fue necesario diluir la disolución de partida y disminuir el tamaño de apertura de las rendijas de emisión y de excitación. Por lo tanto, el aumento observado en el rendimiento cuántico del derivado

FITC-APMES respecto al FITC, puede ser debido a dos efectos o contribuciones diferentes: a) que se trata de dos especies químicas distintas y b) que en el derivado FITC-APMES la especie predominante sea la dianiónica, o la suma de ambos efectos.

En el caso de los derivados C-DMSOM, C-MeOHM y C-EDAM se observó que, en general, las intensidades del máximo de emisión y del hombro situado a mayor longitud de onda siguen una tendencia similar al aumentar la longitud de onda de excitación (aumentan de intensidad hasta una  $\lambda_{\text{ex}} \approx 480$  nm y luego disminuyen), tal como se observa en los espectros de emisión sin normalizar de los derivados de caolín (figuras 6.7 (a), 6.9 (a) y 6.11 (a)). Por otro lado, al normalizar los espectros de emisión, se observó que su forma cambia al variar la longitud de onda de excitación, tal como puede observarse en las figura 6.7 (b), 6.9 (b) y 6.11 (b). Teniendo en cuenta que los espectros de excitación no cambian al variar la longitud de onda de emisión lo más razonable es pensar que las ligeras variaciones observadas en la forma de los espectros deben ser debidas a reacciones en estado excitado.

En un trabajo de investigación de M. Choi [24] se mostró que el máximo de emisión de la especie dianiónica de la fluoresceína inmovilizada en una membrana de etilcelulosa se situaba a una longitud de onda de 536 nm, que está desplazado unos 6 nm hacia el rojo respecto al máximo de emisión del FITC en las muestras de los derivados de caolín en este trabajo ( $\sim 530$  nm), pudiéndose asignar también éste máximo al dianión por su proximidad con el primero. Esta asignación estaría de acuerdo con lo publicado por otros investigadores [4,5,23].

En los espectros de excitación de la especie dianiónica de la fluoresceína del trabajo de M. Choi [24], se observó un máximo a una longitud de onda de 512 nm y un hombro a 484 nm, que podrían asociarse al máximo y al hombro observados en los espectros de excitación de las muestras de los derivados de caolín, ya que en estas muestras, al igual que en los espectros de emisión, existiría un desplazamiento de 6 nm hacia el rojo del máximo de excitación situado alrededor de los 506 nm.

La figura 6.13 muestra los espectros de emisión de las disoluciones FITC, FITC-APMES y de las muestras C-DMSOM, C-MeOHM y C-EDAM, obtenidos a una longitud de onda de excitación de 480 nm y normalizados al máximo de emisión, junto

con una asignación tentativa de las bandas observadas, de acuerdo a la discusión anteriormente expuesta.

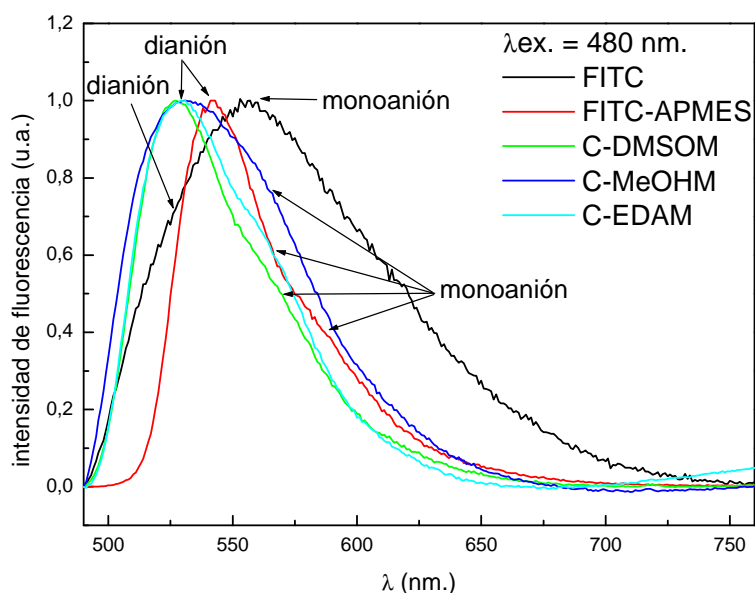


Figura 6.13.- Espectros de emisión de las disoluciones FITC (negro), FITC-APMES (rojo) y de las muestras C-DMSOM (verde), C-MeOHM (azul) y C-EDAM (celeste), obtenidos a  $\lambda_{ex} = 480$  nm, y normalizados al máximo de emisión, junto con una asignación tentativa de las bandas de emisión a las especies del fluoróforo FITC.

El desplazamiento de los espectros de emisión de los derivados de caolín C-DMSOM, C-MeOHM y C-EDAM con respecto a la disolución FITC-APMES, que puede apreciarse en la figura 6.13, es probablemente atribuible a las diferencias en términos de la rigidez relativa del microentorno del fluoróforo, siendo la especie fluorescente la misma en ambos casos.

En la figura 6.14 (a) se muestran los valores del primer momento de los espectros de emisión de fluorescencia de todas las muestras analizadas, a distintas longitudes de onda de excitación ( $\lambda_{ex}$ ) y en la figura 6.14 (b) se muestran los valores del primer momento de los espectros de emisión de fluorescencia de las distintas muestras estudiadas, al emplear una  $\lambda_{ex} = 480$  nm.

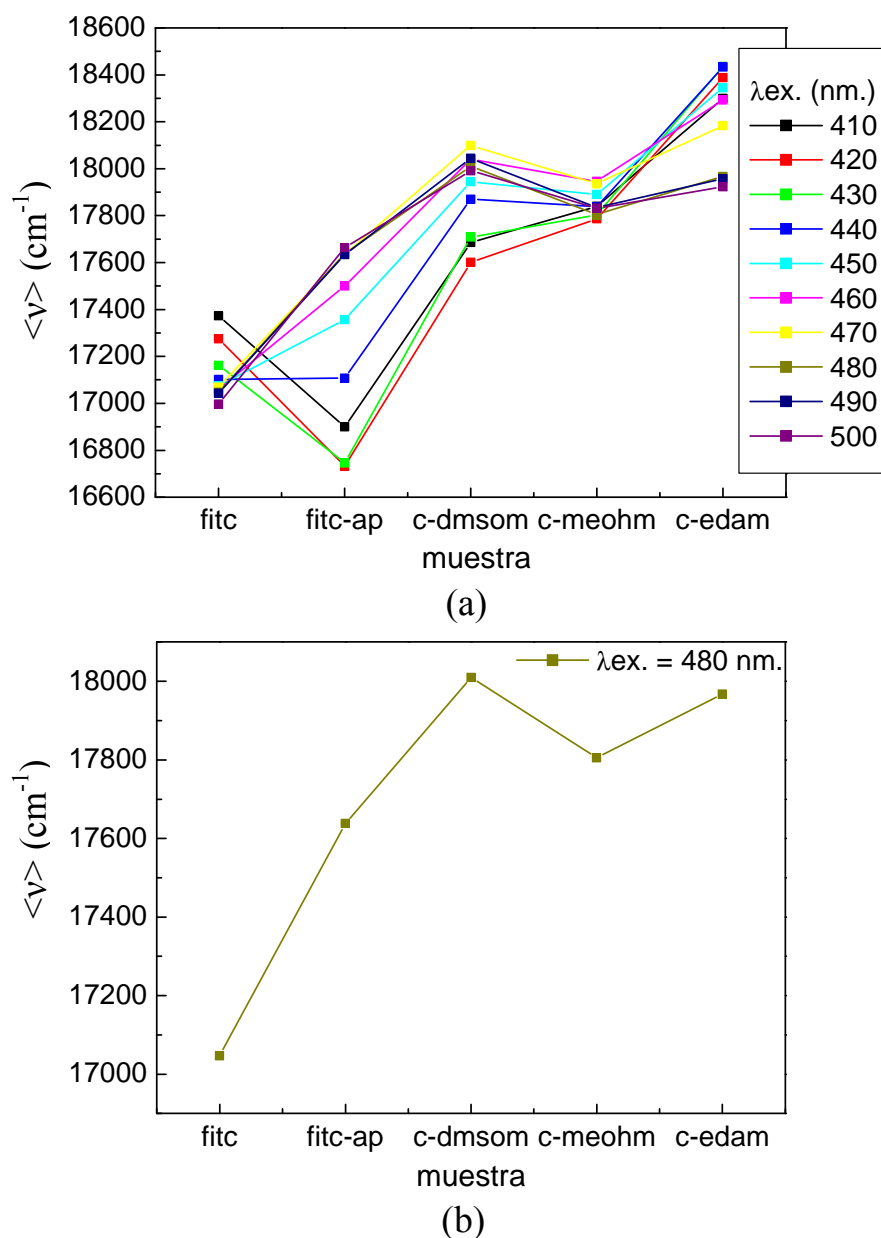


Figura 6.14.- (a) Valores del primer momento,  $\langle v \rangle$ , de los espectros de emisión de fluorescencia de todas las muestras estudiadas, a  $\lambda_{\text{ex}}$  comprendidas entre 410 nm y 500 nm, (b) Valores del primer momento de los espectros de emisión de todas las muestras estudiadas a una  $\lambda_{\text{ex}} = 480$  nm.

En la figura 6.14 se observa la siguiente tendencia general en los valores del primer momento de los espectros de emisión: a longitudes de onda de excitación comprendidas entre 440 nm y 500 nm (donde fundamentalmente absorbe la especie dianiónica [4]) la disolución FITC-APMES (muestra fitc-ap en la figura 6.14), presenta una fluorescencia cuyo valor de  $\langle v \rangle$  es mayor que el que presenta la muestra FITC. Teniendo en cuenta



que la emisión a menores longitudes de onda o mayores número de ondas corresponde fundamentalmente a la especie dianiónica este comportamiento se podría interpretar considerando que en el derivado obtenido por reacción química con el APMES predomina la especie dianiónica sobre la monoaniónica. Ello puede deberse posiblemente a la presencia de grupos amino sin reaccionar procedentes del silano, APMES, que se hayan protonado, estabilizando de esta forma la especie dianiónica en detrimento de la monoaniónica. Por otro lado, el comportamiento observado también podría deberse a que en el derivado FITC-APMES existe un mayor impedimento estérico y mayores restricciones conformacionales, lo que se traduce en un estrechamiento y un desplazamiento hacia menores longitudes de onda del espectro de emisión (mayores números de onda), pero sin llegar a alcanzar el valor de  $\langle \nu \rangle$  de los derivados que se encuentran anclados en los sólidos (muestras C-DMSOM, C-MeOHM y C-EDAM).

Las muestras en estado sólido presentan un primer momento mayor respecto a las disoluciones, atribuible a una mayor rigidez del microentorno del fluoróforo anclado sobre el refuerzo de tipo silícico. Este comportamiento está de acuerdo con lo observado en trabajos de investigación anteriores [3,13-18].

Por otro lado, el primer momento es bastante próximo entre las tres muestras sólidas: C-DMSOM, C-MeOHM y C-EDAM, resultados que confirman las explicaciones anteriores. Sin embargo, se observa que el primer momento de la muestra C-MeOHM es menor al de los derivados C-DMSOM y C-EDAM. Ello puede deberse a que en el espectro de emisión de este derivado (C-MeOHM) parece existir contribuciones del fluoróforo inmerso en entornos ricos en DMSO y en entornos ricos en MeOH y agua.

### 6.3.- Conclusiones

- En este trabajo de investigación se llevó a cabo un estudio fotofísico del isotiocianato de fluoresceína (FITC), que se utilizó como marcador de los derivados de caolín modificados con dimetilsulfóxido, metanol y etilendiamina. Además, se estudió el comportamiento del fluoróforo en disolución, a partir de la respuesta fluorescente del FITC y del derivado FITC-APMES disueltos en dimetilsulfóxido.

- Los resultados apuntan a que en el derivado FITC-APMES se estabiliza la especie dianiónica en relación a la monoaniónica, que parece predominar en el FITC. El predominio de la especie dianiónica en la especie FITC-APMES podría deberse a la presencia de grupos amino sin reaccionar provenientes del silano APMES, que podrían estabilizar la especie dianiónica a través de su protonación, en detrimento de la especie monoaniónica.
- El predominio de la especie dianiónica en el derivado FITC-APMES estaría de acuerdo con el mayor rendimiento cuántico observado en el derivado FITC-APMES respecto al FITC y justificaría la disminución de la anchura espectral de esta especie respecto al derivado FITC y el desplazamiento espectral del máximo de emisión hacia menores longitudes de onda en el derivado FITC-APMES. Sin embargo, la disminución de la anchura espectral podría justificarse también considerando que el microentorno del grupo fluorescente (FITC) en el derivado FITC-APMES se encuentra fuertemente influido por la presencia del silano al que está químicamente unido, dando lugar a un microentorno de movilidad más restringida respecto a la molécula de FITC libre. Por otro lado, en el desplazamiento espectral del máximo de emisión hacia menores longitudes de onda en el derivado FITC-APMES, respecto a la especie FITC podría estar influyendo también una disminución en la polaridad del entorno del fluoróforo, ocasionada por la presencia del silano en la disolución FITC-APMES y/o a la disminución de la movilidad en el derivado FITC-APMES, lo que ocasionaría un microentorno más rígido que en el caso de la especie FITC.
- Los resultados indican que en los derivados de caolín C-DMSO, C-MeOH y C-EDA la especie predominante es la dianiónica. A todas las longitudes de onda de excitación analizadas, se observó que los máximos de emisión de los derivados de caolín, C-DMSOM, C-MeOH y C-EDAM se sitúan a menores longitudes de onda que los de las muestras de FITC y FITC-APMES en disolución. Estos desplazamientos podrían ser consecuencia de cambios en la polaridad y/o rigidez del entorno del fluoróforo. En este caso el efecto predominante parece ser el del aumento de la rigidez del entorno de la molécula fluorescente, lo que ocasiona el desplazamiento de la emisión de fluorescencia a menores longitudes de onda (hacia

el azul), debido a que la velocidad de relajación del disolvente disminuye y en consecuencia el acoplamiento dipolar es menos efectivo.

- Los cambios espectrales observados en los derivados C-DMSO, C-MeOH y C-EDA están de acuerdo con los resultados de la caracterización realizada mediante DRX y FTIR. Estos resultados indican un microentorno del fluoróforo más heterogéneo en el derivado C-MeOH respecto a los derivados C-DMSO y C-EDA, proveniente de la contribución de entornos ricos en MeOH, en agua y en DMSO. Estos últimos provendrían de moléculas remanentes de DMSO en el derivado C-MeOH. Por otro lado, el espectro de emisión del derivado C-EDA indica un microentorno del fluoróforo semejante al del derivado C-DMSO y a éste contribuirían sobre todo entornos ricos en DMSO y ricos en EDA. Estos resultados parecen confirmar la desintercalación de moléculas de MeOH y de agua presentes en el derivado C-MeOH.
- Respecto a los valores del primer momento,  $\langle \nu \rangle$ , de las bandas de emisión fluorescente: en la disolución FITC-APMES el valor de  $\langle \nu \rangle$  es mayor respecto al de la disolución FITC, a  $\lambda_{ex.} \geq 440$  nm. Ello puede ser debido a la estabilización de la especie dianiónica en el derivado FITC-APMES, a través de reacciones de protonación de los grupos amino sin reaccionar procedentes del silano. Este comportamiento también podría justificarse considerando que el derivado FITC-APMES tiene un mayor impedimento estérico y mayores restricciones conformacionales, lo que se refleja en un estrechamiento de la banda de emisión y un desplazamiento de ésta hacia el azul.
- Por otro lado, el valor de  $\langle \nu \rangle$  de las muestras en estado sólido es mayor al de las especies FITC y FITC-APMES en disolución, a todas las longitudes de onda de excitación analizadas. Ello se puede atribuir a una mayor rigidez del microentorno del fluoróforo anclado sobre el caolín. Se observa que el valor de  $\langle \nu \rangle$  del derivado C-MeOH es menor que el de los derivados C-DMSO y C-EDA, y ello podría ser debido a que el microentorno del fluoróforo en este derivado es más heterogéneo que en los derivados C-DMSO y C-EDA debido a la presencia de moléculas de DMSO, MeOH y agua.

- A partir de los resultados obtenidos se puede concluir que el método fluorimétrico utilizado es adecuado para detectar cambios físicos y químicos en el entorno del fluoróforo FITC a escala molecular.

## REFERENCIAS

- [1] S.G. Turrión, D. Olmos y J. González-Benito, *Polymer Testing*, 24, 301 (2005).
- [2] J. González-Benito, J. Bravo, F. Mikes y colaboradores, *Polymer*, 44, 653 (2003).
- [3] J. González-Benito, F. Mikes, J. Bravo y colaboradores, *J. Macromol. Sci. Phys.*, B40, 429 (2001).
- [4] R. Sjöback , J. Nygren y M. Kubista, *Spectrochim. Acta (Part A)*, 51: L7, (1995).
- [5] N. Klonis y W.H. Sawyer, *J. Fluoresc.*, 6, 147 (1996).
- [6] G. Jones II y X. Qian, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 113,125 (1998).
- [7] M.M. Martin y L. Lindqvist, *Journal of Luminescence*, 10, 381 (1975).
- [8] P.K. Yang, *Handbook of Chemical Product: Biochemical Product*, Chemical Industry Press: Beijing (1991), p.106.
- [9] L.Y. Ma, H.Y. Wang, H. Xie y colaboradores, *Spectrochimica Acta Part A*, 60, 1865 (2004).
- [10] M.B. Smith, J. March, *Advanced Organic Chemistry: reactions, mechanisms and structure*, John Willey & Sons: Hoboken, New Jersey (2007).
- [11] S. Santra, B. Liesenfeld, Ch. Bertolino y colaboradores, *Journal of Luminescence*, 117, 75 (2006).
- [12] Fluorescein isothiocyanate, F2502, Sigma Aldrich, Hoja de especificaciones.
- [13] P.D. Castrillo, D. Olmos, J.M. Torkelson y J. González Benito, *Polymer Composites*, DOI: 10.1002/pc.20860, 1 (2009).
- [14] D. Olmos y J. González-Benito, *Colloid and Polymer Science*, 2006.
- [15] D. Olmos , A.J. Aznar, y J. González-Benito J, *Polym. Test.* , 24, 275 (2005)
- [16] D. Olmos, A.J. Aznar, J. Baselga y J. González-Benito, *J. Colloid Inter. Sci.* , 267, 117 (2003).
- [17] F. Mikes, J. González-Benito, B. Serrano y colaboradores, *Polymer*, 43, 4331 (2002).
- [18] J. González-Benito, F. Mikes, J. Baselga y colaboradores, *J. Appl. Polym. Sci.*, 86, 2992 (2002).
- [19] J.R. Lakowicz, *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Kluwer Academic/Plenum: Nueva York (1999).
- [20] D. Olmos, “Materiales Compuestos Epoxi-Sílice: Estudio de Interfaces”, Tesis Doctoral, Universidad Carlos III De Madrid, (2003).

- [21] J. Birks, Photophysics of aromatic molecules, John Wiley: Nueva York (1970).
- [22] R Albalá, D. Olmos, A.J. Aznar y colaboradores, Journal of Colloid and Interface Science, 277, 71 (2004).
- [23] J. Yguerabide, E. Talavera, J.M. Alvarez y colaboradores, Photochemistry and Photobiology, 60, 435 (1994).
- [24] M.M.F. Choi, Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry, 114, 253 (1998).



## Capítulo VII. Estudio Complementario por FTIR y Fluorescencia del Proceso de Curado





## **CAPÍTULO 7: ESTUDIO COMPLEMENTARIO DEL PROCESO DE CURADO DE LOS MATERIALES COMPUESTOS EPOXI-CAOLÍN MEDIANTE FTIR Y FLUORESCENCIA**

Trabajos de investigación previos han demostrado que las superficies de las partículas empleadas como relleno en materiales compuestos, pueden afectar en gran medida a la estructura de las interfases generadas entre las partículas y la matriz polimérica [1-3]. En particular, la presencia de silicatos o aluminosilicatos en matrices diepoxi-diamina puede inducir la pérdida de estequiometría en la mezcla reactiva inicial. La pérdida estequiométrica debida a la presencia de grupos OH provenientes del relleno o del agua adsorbida sobre él podría modificar (a) el mecanismo de la reacción de poliadición (energía de activación); (b) la extensión de la reacción de curado y (c) la estructura final del material compuesto a lo largo de la interfase [1]. Por tanto, es crítico conocer si la reacción de curado es completa, particularmente en la interfase, debido a que las propiedades de estos materiales compuestos dependen de forma significativa de la extensión del curado.

La reacción de curado en sistemas basados en resinas tipo epoxi ha sido ampliamente estudiada mediante distintas técnicas como por ejemplo la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, FTIR, [4-7] o la calorimetría diferencial de barrido, DSC, [8-11]. Aunque ambas técnicas son muy conocidas y empleadas por muchos investigadores, tienen como principal desventaja su falta de sensibilidad a la hora de realizar el seguimiento de la reacción cuando se alcanzan niveles elevados de entrecruzamiento o conversiones altas. Realizar un seguimiento del proceso de curado en esta etapa de la reacción es muy importante debido a que a altas conversiones todavía se producen cambios muy significativos en las propiedades de estos polímeros termoestables. Además, estos métodos proveen información de todo el sistema sin dar información específica del curado a escala local como podría ser la referente a las interfases de los materiales compuestos.

Por estos motivos, es necesario emplear de forma complementaria técnicas que permitan realizar el seguimiento del curado a altos niveles de conversión y no sólo a nivel global en todo el sistema compuesto, sino también a escala local, en concreto, en las interfases generadas. La espectroscopía de fluorescencia, a través de la utilización de marcadores

fluorescentes, ha demostrado ser un método adecuado para realizar seguimientos “in situ” y de forma no destructiva del proceso de curado en sistemas poliméricos o multicomponentes [12-19]. Este método se basa en la detección de cambios en la emisión de una molécula fluorescente en función del tiempo. La emisión fluorescente de estas especies (fluoróforos) suele ser muy sensible a los cambios físico-químicos que ocurren en su más inmediato entorno. Por tanto, si la molécula fluorescente está anclada químicamente (marcador fluorescente) a sitios específicos, por ejemplo, a interfases en el caso de materiales compuestos, se puede realizar el seguimiento, a través del análisis de su respuesta fluorescente, del curado en estas regiones específicas.

En este estudio se evaluó el efecto ejercido por la presencia de caolín en el proceso de curado de los nanocompuestos basados en el sistema caolín-epoxi. Se analizaron en particular dos tipos distintos de caolín: el caolín de partida y el caolín intercalado con etilendiamina (derivado C-EDA). La reacción de entrecruzamiento de la matriz polimérica epoxi se estudió a distintas temperaturas empleando dos técnicas experimentales: espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) en el rango cercano y espectroscopía de fluorescencia en estado estacionario. En el primer caso se obtiene información química referente al curado de todo el sistema, mientras que en el segundo es posible obtener información físico-química de la reacción de entrecruzamiento en todo el sistema (cuando un fluoróforo se encuentra químicamente unido a la matriz polimérica) o en la interfase (cuando el fluoróforo se encuentra químicamente unido a la superficie del refuerzo). Finalmente, se ha llevado a cabo un estudio cinético discutiéndose los resultados en función de sistema analizado (material compuesto reforzado con caolín sin modificar o modificado) y en función de la región particular analizada en el material compuesto (la interfase o la matriz polimérica).

## **7.1.- Parte experimental**

### **7.1.1.- Preparación de muestras**

La preparación de los materiales compuestos se llevó a cabo en dos etapas: (a) adición de las partículas de caolín (modificadas y sin modificar) a la mezcla reactiva epoxi-amina y (b) curado y postcurado de las mezclas hasta alcanzar al menos 95% de conversión epoxi.

Por un lado, se preparó un derivado de caolín modificado con etilendiamina, EDA, originando el derivado C-EDA, que se obtuvo a partir de intercalaciones sucesivas de dimetilsulfóxido (derivado C-DMSO) y metanol (derivado C-MeOH) en las galerías de la arcilla, tal como se describe en los capítulos 4 y 5. La figura 7.1 (a) muestra un esquema de la obtención del derivado C-EDA.

Adicionalmente, se preparó un derivado C-EDA marcado con una molécula fluorescente, isotiocianato de fluoresceína (FITC), a la que se denominó C-EDAM. Para ello se sintetizó un derivado FITC-APMES (3-Aminopropildimetiletoxosilano), el cual se ancló a la superficie de las láminas del derivado C-DMSO, previa hidrólisis del silano. Esta reacción se esquematiza en la figura 2.13 del capítulo 2. Al derivado C-DMSO marcado se ha denominado C-DMSOM y a partir de éste compuesto se continuó con el proceso de intercalación sucesiva del metanol y de la etilendiamina, originando los derivados C-MeOHM y C-EDAM, respectivamente, tal como se esquematiza en la figura 7.1 (b). La síntesis de los derivados C-DMSOM, C-MeOHM y C-EDAM se detalla en el apartado 6.1.1 del capítulo 6.

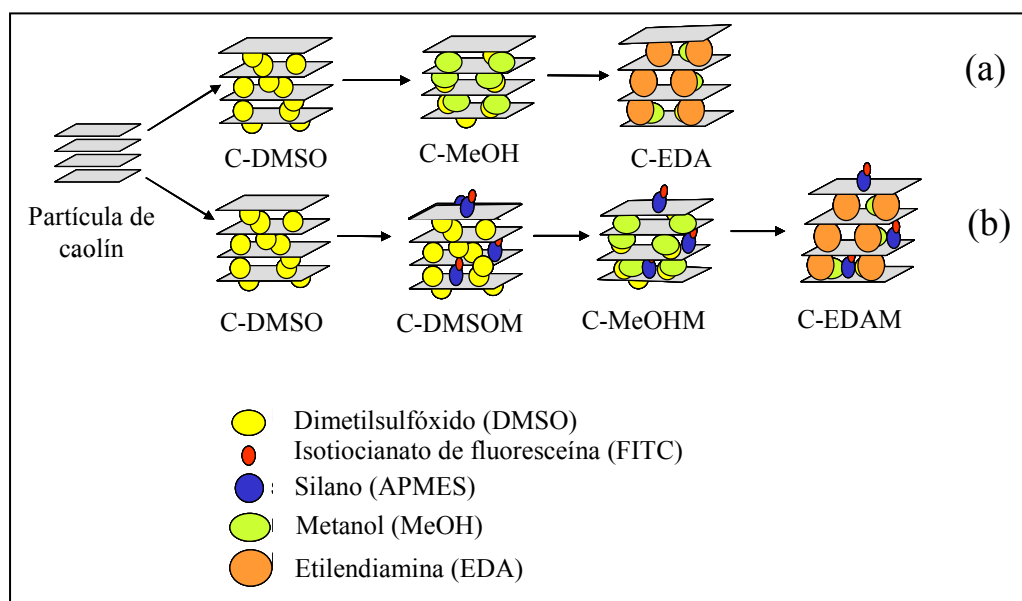


Figura 7.1.- Secuencias de modificación de las partículas de caolín para obtener: (a) el caolín intercalado con etilendiamina, C-EDA, y (b) el caolín intercalado con etilendiamina, marcado con una molécula fluorescente, C-EDAM.

Los materiales compuestos epoxi-caolín se prepararon siguiendo el procedimiento descrito a continuación:

El DGEBA previamente desgasificado se calentó a 50 °C unos 10 minutos, luego se añadió un determinado tipo de caolín, según el material compuesto final a preparar (caolín sin modificar, derivado C-EDA o derivado C-EDAM), empleando un 10% en peso de refuerzo en la composición final de las mezclas reactivas (DGEBA + DAB + refuerzo). El sistema DGEBA + refuerzo (distintos tipos de caolín) se preparó mediante mezcla mecánica con ayuda de un agitador magnético, a una temperatura de 50°C durante 2 horas y luego se introdujo en un baño de ultrasonidos a temperatura ambiente durante 30 minutos. Las mezclas así obtenidas se desgasificaron a vacío durante 2 horas a 45 °C. A continuación se enfriaron a temperatura ambiente durante unos 20 minutos y se les añadió el agente de curado, 1,4 diaminobutano (DAB), en proporción estequiométrica respecto a los grupos reactivos epoxi del DGEBA. Los sistemas DGEBA + refuerzo + DAB se mezclaron alrededor de un minuto con espátula a temperatura ambiente. El efecto de la temperatura de curado se tuvo en cuenta pues las mezclas posteriormente fueron curadas a cuatro temperaturas distintas: 55, 60, 65 y 70°C, parando la reacción al alcanzar un valor de conversión constante. Finalmente las muestras curadas fueron postcuradas a 150 °C durante 1 hora. Para estudiar el sistema epoxi sin refuerzo el material se preparó siguiendo los mismos pasos anteriores, salvo la adición del refuerzo al DGEBA.

Se estudiaron tres sistemas compuestos distintos, comparando su curado con el del sistema epoxi sin refuerzo (mezcla estequiométrica de DGEBA-DAB):

- a) Mezcla reactiva DGEBA-DAB reforzada con el caolín sin modificar. Este sistema se nombrará como Epoxi + C.
- b) Mezcla reactiva DGEBA-DAB reforzada con el derivado C-EDA. En este sistema, la molécula fluorescente isotiocianato de fluoresceína se dispersó en la mezcla reactiva epoxi-amina empleándose una cantidad de fluoróforo de 2% en peso en la mezcla final. Teniendo en cuenta la pequeña cantidad de fluoróforo empleado, es razonable suponer una reacción completa entre el grupo isotiocianato de la molécula fluorescente y la amina del endurecedor. Por lo

tanto, se puede considerar que el sistema epoxi está marcado con el grupo fluorescente. Este sistema se nombrará de ahora en adelante como Epoxi M + C-EDA.

- c) Mezcla reactiva DGEBA-DAB reforzada con el derivado C-EDAM. Esta muestra se nombrará Epoxi + C-EDAM.

Todos los sistemas fueron estudiados mediante FTIR, mientras que en el caso de aquellas muestras marcadas con el fluoróforo (ya sea en la matriz polimérica o en la interfase) la reacción de curado fue seguida también mediante espectroscopía de fluorescencia en estado estacionario. La tabla 7.1 muestra un resumen de los sistemas estudiados mediante cada una de las técnicas de caracterización y los nombres con los que nos referiremos a ellos de ahora en adelante.

Tabla 7.1.- Sistemas estudiados mediante FTIR y espectroscopía de fluorescencia en estado estacionario y la nomenclatura empleada para cada sistema.

Técnica de caracterización	Muestras analizadas (mezclas reactivas)	Nomenclatura
FTIR	DGEBA+DAB DGEBA+DAB+caolín de partida (10% en peso) DGEBA+DAB+FITC (2% en peso) + C-EDA (10% en peso) DGEBA+DAB+C-EDAM (10% en peso)	Sistema epoxi Epoxi + C Epoxi M + C-EDA Epoxi + C-EDAM
Fluorescencia	DGEBA+DAB+FITC (2% en peso) + C-EDA (10% en peso) DGEBA+DAB+C-EDAM (10% en peso)	Epoxi M + C-EDA Epoxi + C-EDAM

A modo de resumen y con objeto de tener una visualización a escala molecular, la figura 7.2 muestra un esquema de las posibles estructuras finales en los tres sistemas compuestos estudiados (Epoxi + C, Epoxi M + C-EDA y Epoxi + C-EDAM).

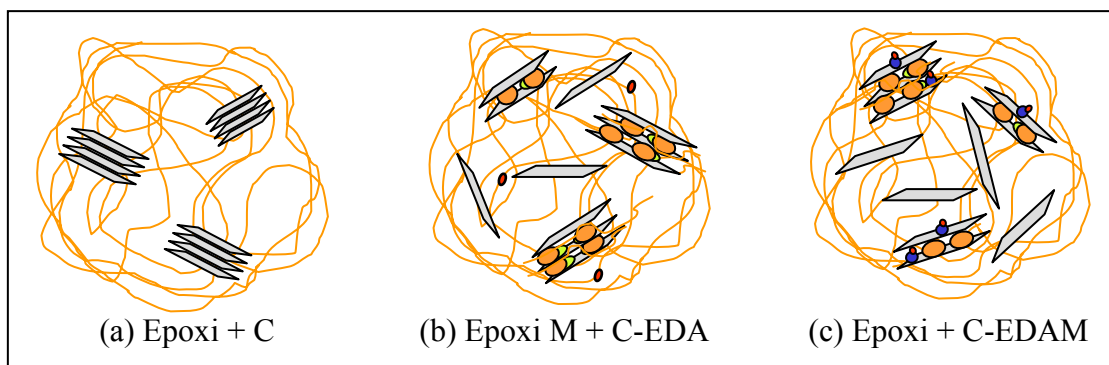


Figura 7.2.- Representación esquemática de las tres posibles estructuras de los distintos sistemas compuestos en estudio: (a) Epoxi + C: epoxi reforzada con caolín sin modificar, (b) Epoxi M + C-EDA: epoxi marcada con un fluoróforo reforzada con el derivado C-EDA (caolín modificado con etilendiamina) y (c) Epoxi + C-EDAM: epoxi reforzada con el derivado C-EDAM (caolín modificado con etilendiamina, marcado con un fluoróforo).

### 7.1.2.- Equipo y parámetros experimentales

#### 7.1.2.1.- Caracterización mediante FTIR

Para llevar a cabo las medidas de FTIR, se empleó un equipo Perkin Elmer Spectrum GX, capaz de trabajar en el rango medio entre  $4000-400\text{ cm}^{-1}$  y en el rango cercano, entre  $7000-4000\text{ cm}^{-1}$ . El seguimiento del curado de los sistemas estudiados se llevo a cabo en el rango del infrarrojo cercano (NIR), fijándose una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  y 5 barridos para cada espectro. Los espectros se recogieron en función del tiempo mediante un programa elaborado en el Departamento de Materiales e Ingeniería Química de la universidad Carlos III. Para realizar las medidas se colocaron unas gotas de las mezclas reactivas previamente preparadas (DGEBA + DAB + refuerzo) entre dos porta-muestras de vidrio con un camino óptico de aproximadamente  $0,6\text{ mm}$ , determinado por el espesor de espaciadores de Teflón colocados entre dos porta-muestras de vidrio. Estos espaciadores de Teflon fueron troquelados previamente dejando un espacio central circular donde se depositaron las mezclas reactivas. En estas medidas se empleó como blanco el espectro de los porta muestras de vidrio sin mezcla reactiva.

La reacción de curado se llevó a cabo a  $55, 60, 65$  y  $70\text{ °C}$  utilizando un horno SPECAC acoplado al equipo, con un controlador de temperatura con una resolución de  $\pm 1\text{ °C}$ . Para ello se introduce la muestra depositada entre los portamuestras de vidrio en la cavidad cilíndrica del horno, colocando el conjunto entre dos aros de acero que actúan

como soporte y favorecen la termostatación de todo el sistema y el conjunto se sujeta mediante una rosca cilíndrica y hueca que encaja adecuadamente en la cavidad del horno. Este montaje se esquematiza en la figura 7.3. A continuación se programa el tiempo de recolección de los espectros y finalmente éstos se obtienen en función del tiempo, a cada temperatura de curado.

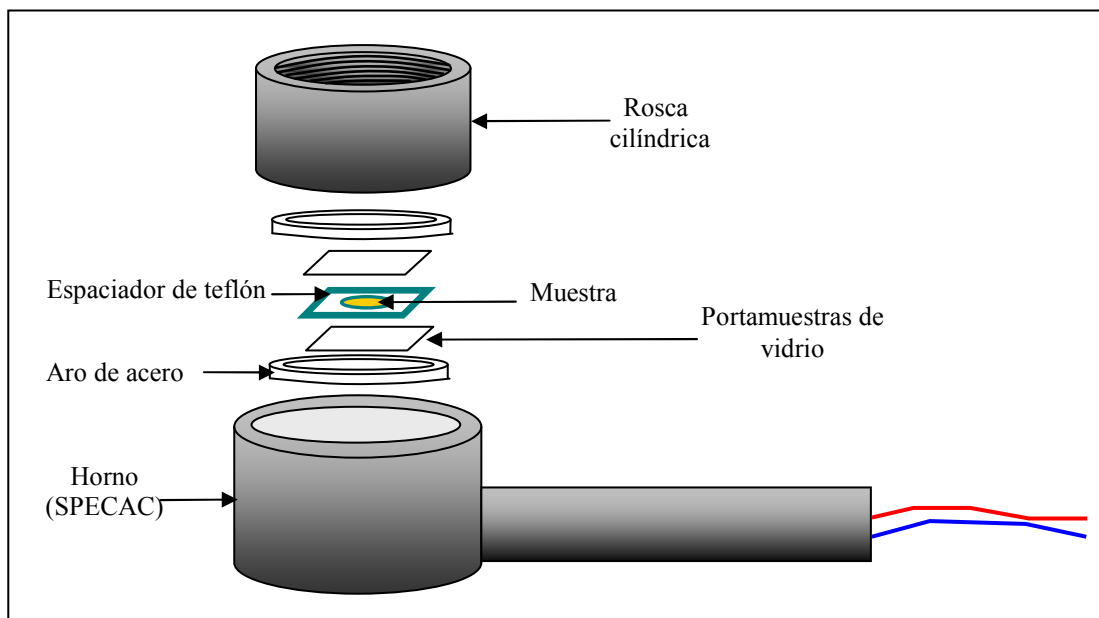


Figura 7.3.- Montaje de la muestra en el horno Specac para realizar las medidas de FTIR durante el seguimiento de los curados.

#### 7.1.2.2.- Caracterización mediante fluorescencia en estado estacionario

Para realizar las medidas de fluorescencia en estado estacionario se empleó un fluorímetro Spex fluorolog 2 usando excitación frontal para la excitación y recolección de la fluorescencia. De forma similar al montaje del sistema para seguir los curados mediante FTIR, se colocaron unas gotas de las mezclas reactivas previamente preparadas (DGEBA + DAB + refuerzo) entre dos porta-muestras de vidrio empleando espaciadores de Teflón colocados entre los porta-muestras, que fueron previamente troquelados para dejar un espacio central circular donde se depositan las muestras. Este sistema se introdujo dentro de un dispositivo de calentamiento INSTEC con controlador de temperatura con resolución de  $\pm 1$  °C. Las rejillas de excitación y emisión se situaron a 2,5 mm lo que corresponde a un paso de banda de 4,5 nm. Los espectros se recogieron entre 490 y 650 nm empleando una longitud de onda de excitación de 480 nm con un tiempo de integración de 1s a cada longitud de onda, realizándose un único barrido. La



obtención de espectros en función del tiempo se realizó de forma manual. Como en el caso de la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier, la reacción de curado se llevó a cabo a 55, 60, 65 y 70 °C con el objetivo de realizar posteriormente un análisis cinético.

## 7.2.- Resultados y discusión

### 7.2.1.- Seguimiento de los curados mediante FTIR

En la figura 7.4 se muestra, a modo de ejemplo, la evolución del espectro de infrarrojo en el rango cercano a 55 °C de la mezcla reactiva DGEBA-DAB. Se obtuvieron resultados similares para el resto de los sistemas y temperaturas estudiados.

Se puede observar la desaparición de las bandas centradas a 4530 y 4942  $\text{cm}^{-1}$ , que se suelen asignar a la combinación de los modos de tensión y deformación del grupo epoxi y N-H de las aminas primarias, respectivamente [20,21].

La conversión o el avance de reacción de polimerización se calculó, en términos de la conversión de grupos epoxi,  $\alpha_{\text{epoxi}}$ , mediante la ecuación 7.1:

$$\alpha_{\text{epoxi}} = \frac{A_{\text{E},0}/A_{\text{R},0} - A_{\text{E},t}/A_{\text{R},t}}{A_{\text{E},0}/A_{\text{R},0}} \quad (7.1)$$

donde  $A_{\text{E},0}$  y  $A_{\text{R},0}$  se refieren a las áreas inicial (a tiempo de curado,  $t=0$ ) de las bandas de la epoxi y de referencia, respectivamente, y  $A_{\text{E},t}$  y  $A_{\text{R},t}$  se refieren a sus valores correspondientes a un tiempo de curado,  $t$ . En este caso, el área de la banda centrada a 4530  $\text{cm}^{-1}$  se empleó para realizar el seguimiento de la desaparición de los grupos epoxi, mientras que la banda situada a 4623  $\text{cm}^{-1}$ , asignada a la combinación de la tensión del grupo C=C con la tensión del grupo -CH del anillo bencénico [5] se utilizó como banda de referencia [14,20-22], pues no se ve afectada por la reacción química.

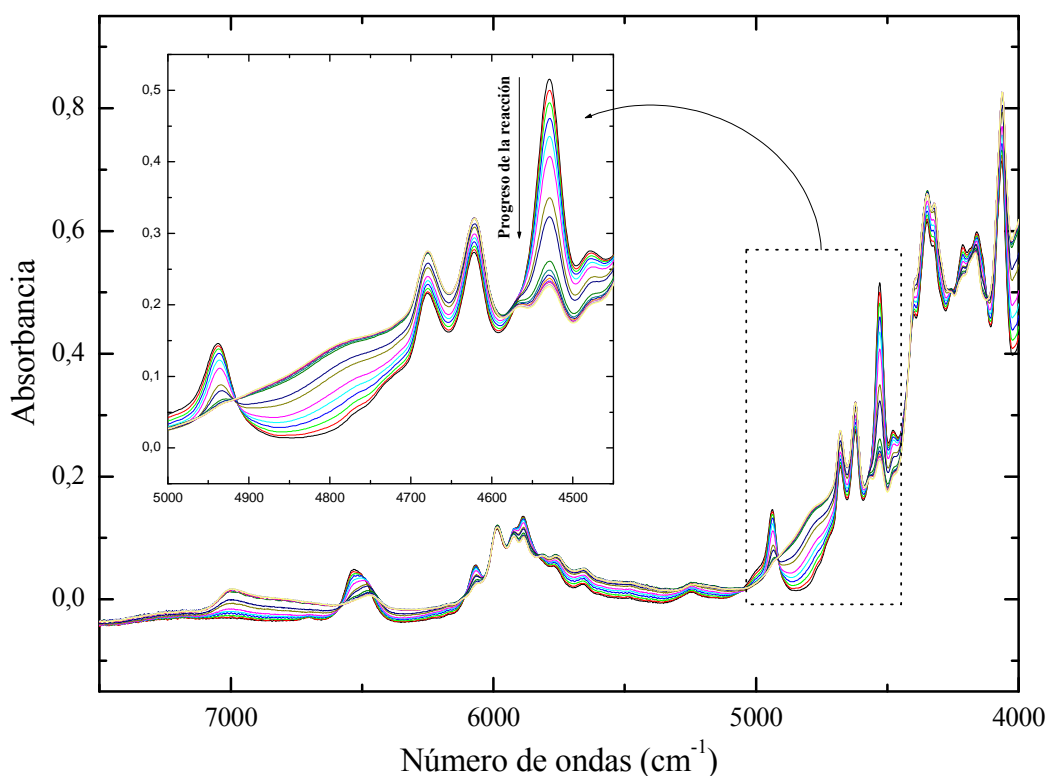


Figura 7.4.- Evolución del espectro de infrarrojo en el rango cercano de la mezcla reactiva DGEBA-DAB, a 55 °C.

La figura 7.5 muestra como ejemplo, las curvas de conversión del grupo epoxi en función de tiempo de curado para el sistema DGEBA-DAB, a las diferentes temperaturas estudiadas. Los demás sistemas mostraron resultados similares.

Como se puede observar, el ciclo de curado es adecuado para alcanzar conversiones mayores al 98%. Por otra parte, los perfiles sigmoidales obtenidos son característicos de estas reacciones de entrecruzamiento diepoxi-diamina [12,20,21]. Esta forma refleja típicamente la existencia de tres etapas durante la reacción de curado: a) el inicio de la reacción, b) un proceso de autoaceleración debido al incremento local de la concentración de grupos hidroxilo que tienen un efecto catalítico en la reacción de curado y c) la etapa controlada por difusión, en la cual la movilidad de los grupos reactivos está altamente restringida y la velocidad de reacción tiende a cero.

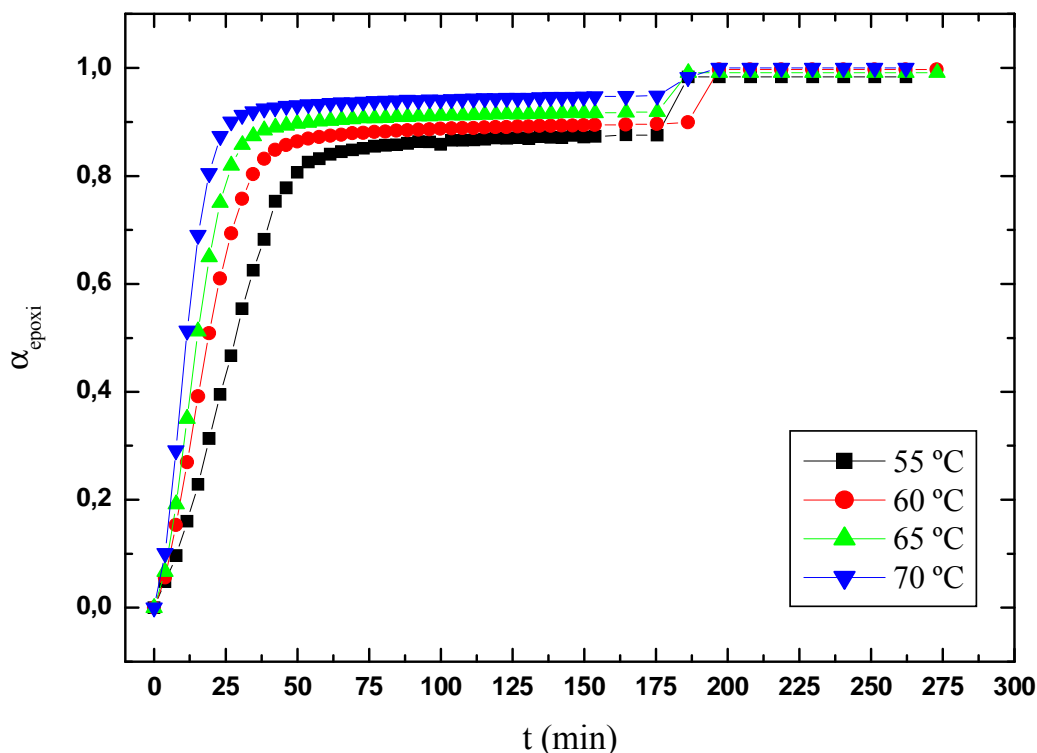


Figura 7.5.- Conversión del grupo epoxi en función del tiempo de curado, en la mezcla estequiométrica DGEBA-DAB, a las cuatro temperaturas estudiadas.

Para llevar a cabo el estudio cinético de la reacción de curado, se ha empleado el método isoconversional. Este método considera una ecuación general de velocidad de la forma:  $da/dt = k \cdot f(\alpha)$  que, después de ser integrada para una conversión dada ( $\alpha = \text{constante}$ ) y para un tiempo de curado determinado, da lugar a una ecuación del tipo:  $t = B/k$ . Donde B es una constante y k es la constante cinética aparente para la cual se puede suponer un comportamiento de tipo Arrhenius. Por tanto, sustituyendo k por la ecuación general de Arrhenius:  $k = A \cdot \exp(-E_a/RT)$  y tomando logaritmos naturales, se obtiene la ecuación típica de una línea recta:

$$\ln t = C + E_a/RT \quad (7.2)$$

donde C es una constante de integración,  $E_a$ , la energía de activación aparente, R la constante general de los gases y T la temperatura absoluta. Como la representación de  $\ln t$  (a una conversión,  $\alpha$ ) frente al inverso de la temperatura se debe ajustar a una línea recta, la energía de activación de la reacción de curado se debería poder obtener a partir de su pendiente. Es necesario considerar que para conversiones muy bajas o muy altas

las energías de activación obtenidas pueden diferir ligeramente del resto debido a que, a bajas conversiones, puede haber problemas de termostatación de la muestra en las primeras etapas de la reacción, mientras que a conversiones mayores ocurren cambios en el mecanismo cuando el proceso de curado está controlado por difusión. Utilizando el método general descrito, se obtuvo una energía de activación aparente de  $54 \pm 4$  kJ/mol para la matriz polimérica epoxi sin relleno, resultado que concuerda con los valores publicados por otros investigadores para sistemas diepoxi-diamino similares [23,24].

Se obtuvieron curvas similares de conversión en función del tiempo de curado para los sistemas compuestos Epoxi + C, Epoxi + C-EDAM y Epoxi M + C-EDA. En la figura 7.6 se representa la conversión de grupos epoxi,  $\alpha_{\text{epoxi}}$ , calculada usando la ecuación 7.1, frente al tiempo de curado, para el sistema Epoxi + C (figura 7.6 (a)), Epoxi + C-EDAM (figura 7.5 (b)) y Epoxi M + C-EDA (figura 7.5 (c)).

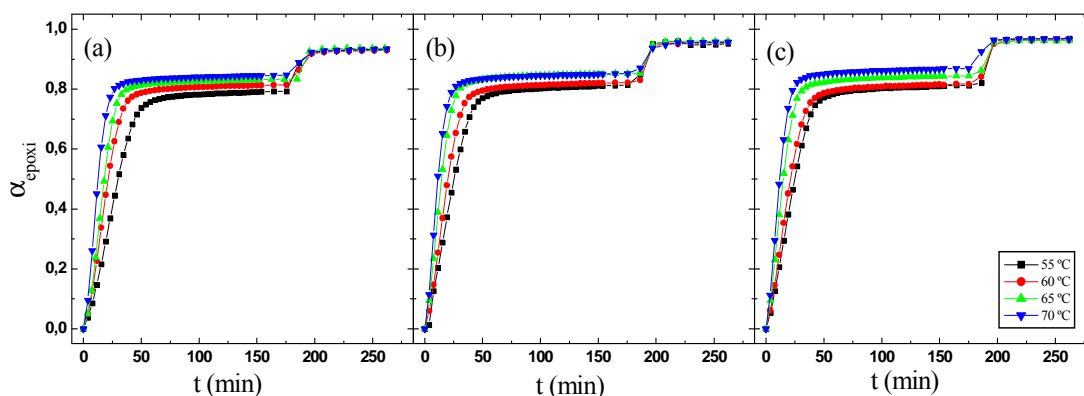


Figura 7.6.- Conversión de grupos epoxi en función del tiempo de curado, a diferentes temperaturas, para los tres sistemas compuestos estudiados: (a) Epoxi + C, (b) Epoxi + C-EDAM y (c) Epoxi M + C-EDA.

Los resultados obtenidos en los tres sistemas reforzados con caolín mostraron que no se alcanzaron conversiones totales, si bien éstas fueron elevadas, lográndose conversiones de 0,93 en el sistema con caolín sin modificar (Epoxi + C) y 0,95 en los sistemas con caolín modificado (Epoxi + C-EDAM y Epoxi M + C-EDA). Este resultado podría explicarse teniendo en cuenta las características superficiales del relleno empleado. Es bien conocido que las características superficiales de los rellenos pueden afectar bastante al proceso de curado de sistemas poliméricos, como son aquellos basados en la

reacción entre grupos diepoxi y diamina. De hecho, la presencia de grupos hidroxilo en el relleno puede desactivar a los grupos amino del endurecedor, tal como se ha confirmado en trabajos de investigación previos [1,3]. En particular, un número elevado de grupos hidroxilo provenientes del refuerzo, como sucede en este estudio, podría desactivar los grupos amino mediante una reacción de protonación, ocasionando la pérdida de estequiometría del sistema DGEBA-DAB, lo cual podría evitar la conversión total de los grupos epoxi, como parece ocurrir en la muestra Epoxi + C. En el caso del derivado C-EDAM, su superficie es ligeramente distinta. En primer lugar, este derivado de caolín fue parcialmente modificado con un aminosilano marcado con un fluoróforo. Sin embargo, como la cantidad de molécula fluorescente incorporada al silicato es muy baja, en principio, este resultado no sería significativo. En segundo lugar, algunos de los grupos hidroxilo de este intercalado pueden también encontrarse desactivados debido a la presencia de etilendiamina entre sus láminas. Por lo tanto, teniendo en cuenta esas consideraciones, es posible explicar por qué se alcanza una conversión ligeramente mayor en las muestras Epoxi + C-EDAM y Epoxi M + C-EDA. A menor número de grupos hidroxilo activos, menor será la cantidad de aminas desactivadas y, por lo tanto, debería alcanzarse una conversión ligeramente mayor. Sin embargo, se debe señalar que estas diferencias son extremadamente pequeñas, lo cual podría indicar que, en términos de la reacción de curado, las características superficiales de los tres rellenos afectan de forma similar al proceso de curado.

Análogamente, se llevaron a cabo los estudios cinéticos respectivos para los tres sistemas compuestos, siguiendo el procedimiento empleado para obtener la energía de activación del sistema epoxi sin refuerzo y se obtuvieron energías de activación aparente de  $50 \pm 5$  kJ/mol;  $51 \pm 4$  kJ/mol y  $49 \pm 5$  kJ/mol para los sistemas Epoxi + C, Epoxi + C-EDAM y Epoxi M + C-EDA, respectivamente. Estos resultados son muy similares a los obtenidos para el sistema epoxi sin relleno (sistema DGEBA-DAB), así como para otros sistemas epoxi [23,24]. Sin embargo, la presencia del refuerzo parece disminuir ligeramente la energía de activación de la reacción de curado. En un trabajo de investigación previo realizado en el grupo de investigación en el cual se emplearon fibras de vidrio como material de refuerzo [14] se calcularon las energías de activación del proceso de curado de los sistemas compuestos a través de distintos modelos cinéticos y se obtuvieron resultados similares. En aquel trabajo los modelos cinéticos empleados fueron los siguientes (a) un análisis cinético isococonversional, como en este

caso, (b) un análisis cinético en el que se consideró un mecanismo autocatalítico de avance de reacción y (c) un tercer modelo propuesto por Cook y colaboradores [25]. En los tres casos las energías de activación obtenidas en los sistemas compuestos fueron ligeramente menores que la del sistema epoxi sin refuerzo.

Para reforzar la explicación anterior, se calculó la variación de la concentración de los grupos epoxi y los grupos amino primarios, secundarios y terciarios, a diferentes tiempos de curado. Como en el caso de los grupos epoxi, también puede calcularse una conversión en términos de los grupos amino primarios ( $\beta$ ), a partir de los datos experimentales de espectroscopía infrarroja, mediante la ecuación 7.3:

$$\beta = \frac{A_{1,0}/A_{R,0} - A_{1,t}/A_{R,t}}{A_{1,0}/A_{R,0}} \quad (7.3)$$

Donde  $A_{1,0}$  y  $A_{1,t}$  son las áreas integradas de los grupos aminos primarios al inicio de la reacción de curado y a un tiempo  $t$ , respectivamente, mientras que  $A_{R,0}$  y  $A_{R,t}$  corresponden a la banda de referencia ya definida para la conversión de los grupos epoxi. Por lo tanto, la concentración de grupos epoxi,  $[E]$ , y de grupos amino primarios,  $[A]$ , puede calcularse directamente a partir de  $\alpha$  y  $\beta$ , considerando la concentración inicial de grupos epoxi y amino primarios ( $[E]_0$  y  $[A]_0$ , respectivamente) como sigue:

$$[E] = [E]_0 \cdot (1 - \alpha) \quad (7.4)$$

$$[A_1] = [A_1]_0 \cdot (1 - \beta) \quad (7.5)$$

Las concentraciones de aminos secundarias ( $A_2$ ) y terciarias ( $A_3$ ) fueron determinadas a partir de los balances de masa descritos por Mikes y col. [13], utilizando las siguientes ecuaciones:

$$[A_2] = [E]_0 \cdot (\beta - \alpha) \quad (7.6)$$

$$[A_3] = [E]_0 \cdot (\alpha - \beta/2) \quad (7.7)$$

Para evaluar los efectos que el relleno puede producir en la reacción de curado, se han representado las concentraciones de grupos epoxi y amino primarios, secundarios y terciarios de las mezclas reactivas, en función de tiempo de curado. Como ejemplo, en la figura 7.7 se han representado las curvas obtenidas para las cuatro muestras estudiadas (DGEBA-DAB, Epoxi + C, Epoxi + C-EDAM y Epoxi M + C-EDA) cuando

la temperatura de curado fue de 65 °C, obteniéndose resultados similares para el resto de las temperaturas consideradas.

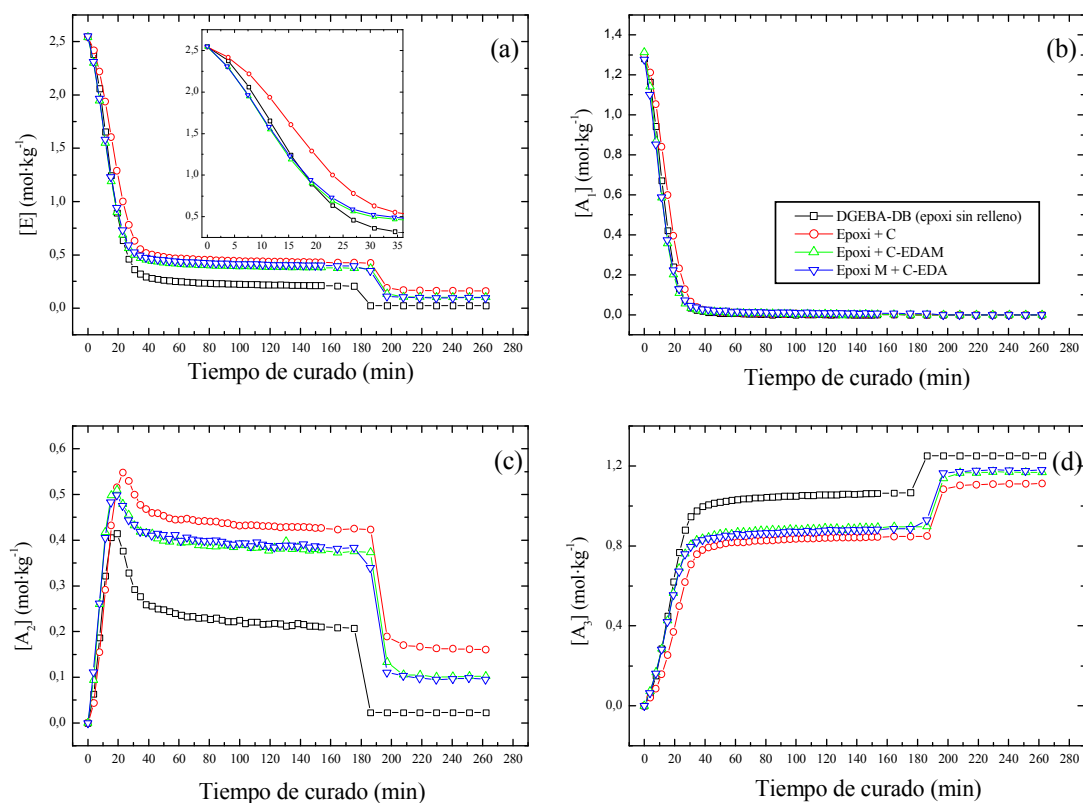


Figura 7.7.- Dependencia de la concentración de (a) grupos epoxi [E], (b) grupos amino primarios [A<sub>1</sub>], (c) grupos amino secundarios [A<sub>2</sub>] y (d) grupos amino terciarios [A<sub>3</sub>], (en mol/kg.), en las mezclas reactivas (sistema epoxi sin relleno y relleno con caolín), con el tiempo de curado, a 65 °C.

Las curvas de la figura 7.7 muestran algunos aspectos que se deben considerar con algo más de detalle:

a) En la figura 7.7 (a) se observa que a tiempos de curado suficientemente altos (a partir de 20 min) la concentración de grupos epoxi es siempre menor para el sistema DGEBA-DAB que para el resto lo que indica que la conversión alcanzada en este sistema es siempre mayor.

b) La figura 7.7 (c) muestra que a lo largo de la reacción de curado loss sistemas con relleno siempre presentan concentraciones de grupos amino secundarios superiores al

sistema DGEBA-DAB. La concentración de estos grupos  $[A_2]$  depende del balance existente entre la velocidad de consumo de las aminas primarias y la velocidad de formación de las aminas terciarias. En este caso, la figura 7.7 (b) muestra que, independientemente del tiempo de curado, la concentración de aminas primarias  $[A_1]$  es prácticamente la misma para todos los sistemas estudiados. Por lo tanto, la mayor concentración de grupos amino secundarios en los sistemas con relleno se puede atribuir a una disminución de la velocidad de formación de las aminas terciarias. De hecho, como muestra la figura 7.7 (c) la concentración de aminas terciarias,  $[A_3]$ , durante el curado es siempre menor en los sistemas con relleno.

c) Solo en el caso del sistema epoxi sin refuerzo parece que las aminas secundarias se consumen por completo, lo cual concuerda con la variación en la concentración de los grupos amino terciarios, que es la que se indica a continuación:  $[A_3]_{\text{Epoxi sin refuerzo}} > [A_3]_{\text{Epoxi} + \text{C-EDAM}} \approx [A_3]_{\text{Epoxi M} + \text{C-EDA}} \geq [A_3]_{\text{Epoxi} + \text{C}}$ . Por lo tanto, la cantidad de grupos amino terciarios, y en consecuencia la conversión, parece estar relacionada con la cantidad de grupos OH activos o agua presente en las mezclas reactivas iniciales, que se supone varía de la siguiente forma: Sistema Epoxi < Epoxi + C-EDAM  $\approx$  Epoxi M + C-EDA  $\leq$  Epoxi + C.

### 7.2.2.- Seguimiento de los curados mediante fluorescencia

En la figura 7.8 se muestran, a modo de ejemplo, los espectros de emisión de fluorescencia a distintos tiempos de curado del sistema Epoxi M + C-EDA, en el cual el fluoróforo isotiocianato de fluoresceína se ha dispersado en forma de marcador en la matriz polimérica. Se muestra la evolución de los espectros de fluorescencia a medida que avanza el proceso de curado a 55 °C (líneas continuas negras) seguidos de un ciclo de post-curado de 1 hora a 150 °C (líneas punteadas azules). Se puede observar como la intensidad de fluorescencia aumenta significativamente a medida que progresa la reacción de curado. Este comportamiento se puede explicar considerando que a medida que avanza la reacción de entrecruzamiento, aumenta la viscosidad del sistema y este fenómeno reduce el número de procesos no radiativos a través de los cuales el estado excitado del isotiocianato de fluoresceína se desactiva a través de liberación de energía por colisiones con el medio. Por ello, aumenta el rendimiento cuántico de fluorescencia y por lo tanto su intensidad de fluorescencia [26].



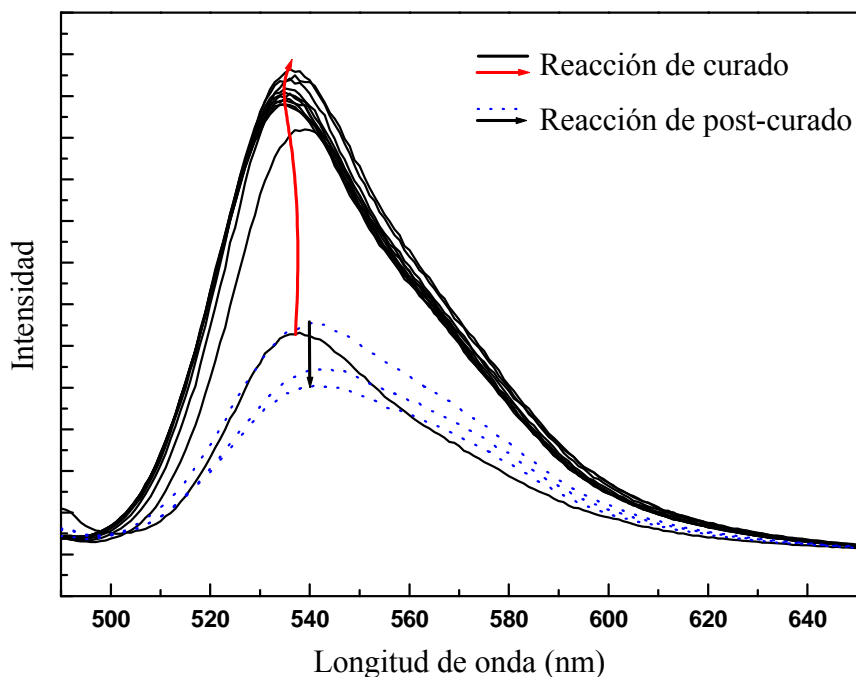


Figura 7.8.- Evolución de los espectros de emisión de fluorescencia a medida que avanza la reacción de curado en el sistema Epoxi M + C-EDA (isotiocianato de fluoresceína disperso en la mezcla reactiva), a 55 °C, seguido de 1 hora de post-curado a 150 °C.

En la figura 7.8 se observa además un ligero desplazamiento al azul de la banda fluorescente con el tiempo de curado. Este resultado concuerda con otros resultados obtenidos en trabajos de investigación previos [12-16,27] y suele atribuirse a la influencia de cambios ambientales que aparecen durante el curado en las proximidades de la molécula fluorescente. Este tipo de desplazamientos espectrales se explican usualmente en términos de dos factores: a) la polaridad y b) la viscosidad y/o rigidez del entorno inmediato al fluoróforo. Mientras aumenta la polaridad del ambiente, la estabilización del estado excitado debido al acoplamiento dipolar es más importante [26]. Por otro lado, un incremento de la viscosidad/rigidez del medio en el cual el fluoróforo se encuentra inmerso, usualmente causa el efecto contrario, ya que la velocidad de relajación del disolvente disminuye y el acoplamiento dipolar es menos efectivo [28,29]. A medida que transcurre la reacción de curado la polaridad de la mezcla reactiva aumenta debido a la formación de nuevos grupos hidroxilo, y esto, de acuerdo a lo mencionado previamente, puede producir un desplazamiento espectral al rojo. Por el contrario, mientras avanza la reacción de entrecruzamiento, la viscosidad

del sistema aumenta progresivamente y ello puede conducir a un desplazamiento espectral al azul. Por tanto, el desplazamiento total observado debe de ser el resultado del balance entre ambos factores. Como se puede observar en la figura 7.8, los espectros experimentan un pequeño desplazamiento hacia el azul a mayores tiempos de curado, lo que implica que el factor determinante en el desplazamiento espectral durante el proceso de curado es la viscosidad del sistema en lugar de los cambios en la polaridad.

Por otra parte, en lo concerniente a la reacción de post-curado, el principal cambio observado es una caída brusca en la intensidad de fluorescencia. Esta observación puede explicarse en términos de un incremento en el número de procesos no radiativos, debido a que la temperatura de post-curado es considerablemente mayor que la temperatura de curado [26,28]. Por otro lado, no se observaron desplazamientos espectrales significativos a medida que avanza la reacción de post-curado. Este resultado puede ser debido al balance existente entre varios efectos opuestos en términos de desplazamientos espectrales. Se pueden producir desplazamientos al rojo si se tiene en cuenta que la alta temperatura empleada durante el postcurado debe favorecer la relajación del disolvente y por lo tanto el acoplamiento dipolar con el estado excitado del fluoróforo [29]; además, un aumento de la temperatura de la muestra podría conducir a un aumento en la población de los niveles vibracionales superiores del estado electrónico fundamental del fluoróforo (activación térmica) lo que puede traducirse en un desplazamiento hacia mayores longitudes de onda de emisión [29]. Sin embargo, se pueden producir desplazamientos al azul si existe un aumento de la rigidez del medio durante el postcurado si la reacción sigue avanzando. De todas formas, este efecto debería ser menos acusado debido al menor aumento de la rigidez durante el postcurado pues la reacción transcurre mucho más lenta al estar controlada por difusión.

En la figura 7.9 se representa el primer momento de la banda de emisión,  $\langle \nu \rangle$ , frente al tiempo de curado, a distintas temperaturas de curado, para los sistemas Epoxi M + C-EDA. El parámetro del primer momento,  $\langle \nu \rangle$ , representa la energía promedio de la emisión global de la molécula fluorescente y está definido por la ecuación 2.11 del capítulo 2.

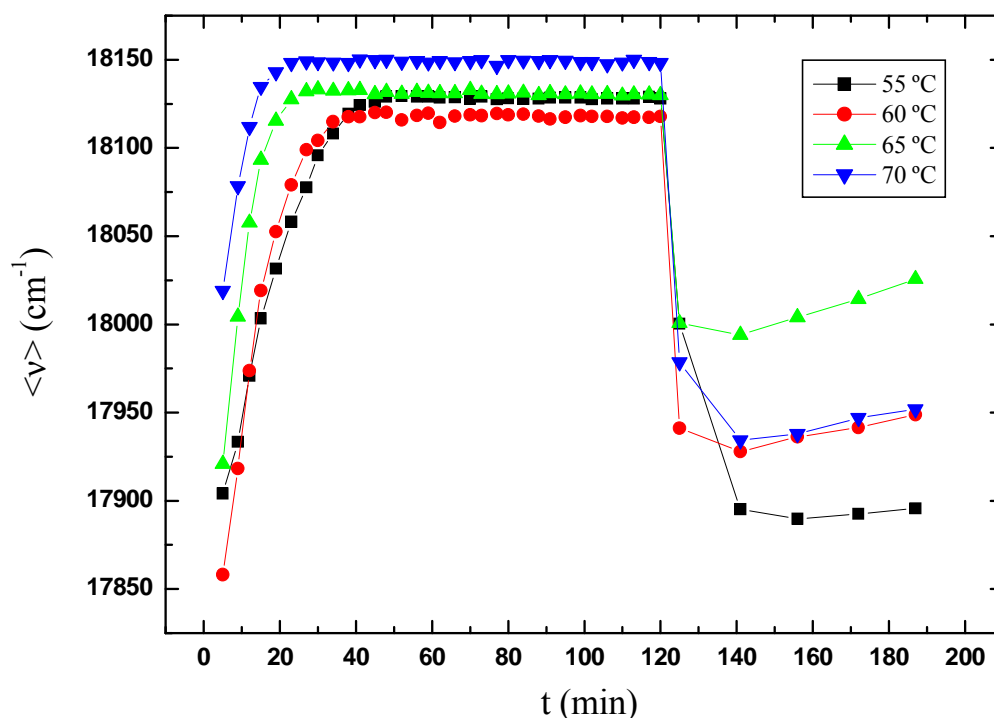


Figura 7.9.- Evolución del primer momento de la banda de emisión,  $\langle v \rangle$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), a lo largo del ciclo de curado, para el sistema Epoxi M + C-EDA (donde el isotiocianato de fluoresceína está disperso en la mezcla reactiva).

En todos los casos, el parámetro  $\langle v \rangle$  aumenta con el tiempo de curado hasta alcanzar su estabilización. Por otro lado, en el proceso de post-curado se observa que  $\langle v \rangle$  aumenta muy ligeramente al aumentar el tiempo de reacción y ello implicaría un ligerísimo desplazamiento del espectro al azul a medida que avanza este proceso. Este hecho, es un claro ejemplo de la gran sensibilidad que presenta el parámetro  $\langle v \rangle$  a cambios en la rigidez del entorno del fluoróforo.

La variación de  $\langle v \rangle$  observada en la figura 7.9 es similar a la variación de la conversión del grupo epoxi con el tiempo de curado, obtenida mediante FTIR en el rango cercano (figura 7.5). Por lo tanto, parece razonable usar el primer momento de la banda de emisión,  $\langle v \rangle$ , como un parámetro para efectuar un estudio cinético en el cual otros cambios en el sistema, distintos de los exclusivamente químicos puedan ser considerados.

Una forma de considerar el comienzo del proceso de vitrificación es tomar el tiempo para el cual la reacción está claramente controlada por difusión [12]. Como el continuo

desplazamiento al azul observado en el transcurso de la reacción de curado ha sido asociado principalmente a cambios en la viscosidad y/o rigidez del sistema, entonces, el tiempo de curado para el cual  $\langle \nu \rangle$  alcance un valor constante a tiempos de curado más largos (figura 7.9) puede estar relacionado con el estado vítreo del sistema, ya que indica que el cromóforo no detecta ningún cambio físicoquímico (al menos en una escala de tiempos menor que el tiempo de vida del estado excitado del isotiocianato de fluoresceína). Esta observación nos permite estimar un tiempo de pseudo-vitrificación, expresado en términos de  $\langle \nu \rangle$ ,  $t_{\langle \nu \rangle}$  (tabla 7.2). En este caso, los tiempos de vitrificación se han tomado como los valores de tiempo para los cuales los valores de  $\langle \nu \rangle$  permanecen constantes con el tiempo de curado (figura 7.9).

Otro de los parámetros fotofísicos que han sido ampliamente utilizados para realizar el seguimiento de distintos cambios que aparecen en los sistemas poliméricos es la intensidad integrada de fluorescencia [12,13], que se define mediante la ecuación 2.10 del capítulo 2. En la figura 7.10 se muestra como ejemplo, un detalle de la variación de la intensidad de fluorescencia a lo largo del ciclo de curado para la muestra Epoxi M + C-EDA. La intensidad integrada muestra un perfil muy similar al obtenido empleando el primer momento de la banda de emisión. Sin embargo, en este caso, la intensidad integrada deja de cambiar a tiempos de curado menores en comparación con el primer momento de la banda de emisión. Este resultado sugiere que este parámetro fotofísico es menos sensible a los cambios que aparecen en el sistema estudiado. Por esta razón, de ahora en adelante, sólo se considerará el primer momento de la banda de emisión, para futuros análisis.

La tabla 7.2 recoge los tiempos de pseudo-vitrificación obtenidos en términos del primer momento de la banda de emisión,  $t_{\langle \nu \rangle}$ .

Considerando que el parámetro fotofísico seleccionado puede emplearse en un modelo cinético general, debería ser posible estimar otra energía de activación aparente siempre y cuando las conversiones alcanzadas a esos tiempos fueran las mismas. Cuando el sistema comienza a vitrificar la reacción empieza a estar controlada por difusión y por tanto ahora es necesario tener en cuenta una conversión en términos físicos más que en términos químicos. Precisamente, el tiempo al cual el sistema vitrifica,

independientemente de la temperatura de curado empleada, corresponde a una misma conversión en términos físicos aunque no sea la misma en términos químicos.

Se ha representando  $\ln t_{<v>}$  frente al inverso de la temperatura de curado, y se obtuvieron líneas rectas, lo que sugiere que los tiempos que se han considerado de pseudo vitrificación ciertamente están asociados a algún proceso que ocurre en el sistema a conversión constante, al menos, conversiones en términos de cambios físicos del sistema. Teniendo en cuenta eso, a partir de las pendientes de las líneas rectas obtenidas se pudo obtener una pseudo-energía de activación del proceso de curado, en términos de la fluorescencia.

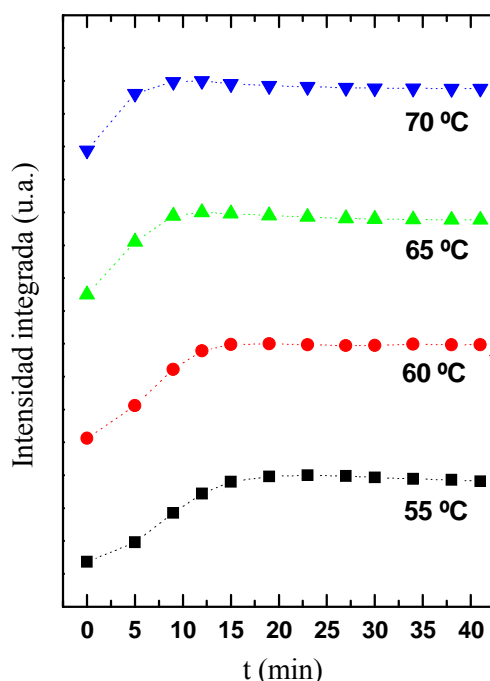


Figura 7.10.- Evolución de la intensidad integrada a lo largo del ciclo de curado para la muestra Epoxi M + C-EDA

En el caso del sistema Epoxi M + C-EDA se obtuvo el mismo valor de energía de activación,  $49 \pm 7$  kJ/mol, haciendo el análisis con los datos de fluorescencia, que empleando los datos de FTIR. Este resultado sugiere que en este sistema y empleando este cromóforo, el primer momento de la banda de emisión es sensible a los cambios químicos en el sistema reactivo epoxi o que la cinética asociada a los cambios químicos del sistema es paralela a la asociada a los cambios físicos. Por lo tanto, ahora se podría inferir que el isotiocianato de fluoresceína, empleado como marcador, puede utilizarse

para realizar un seguimiento de la reacción química epoxi-amina, cualquiera que sea el sitio en el que se encuentre inmerso. Esto significa que si se sigue la respuesta fluorescente de este cromóforo químicamente unido al caolín, en el material compuesto, se debería obtener información referente a la reacción de curado (cambios químicos) exactamente en la interfase.

Tabla 7.2.- Tiempos de pseudo-vitrificación en términos del primer momento de la banda de emisión,  $t_{<v>}$ , para los sistemas Epoxi M + C-EDA y Epoxi + C-EDAM.

	Epoxi M + C-EDA	Epoxi + C-EDAM
$T (^{\circ}C)$	$t_{<v>} (min)$	$t_{<v>} (min)$
70	23	19
65	27	23
60	41	27
55	48	30
$E_{act} (kJ \cdot mol^{-1})$	$49 \pm 7$	$29 \pm 3$

De forma similar a los sistemas compuestos en los que la matriz polimérica se encontraba marcada con el cromóforo, se realizó un seguimiento de la fluorescencia en la interfase de la muestra Epoxi + C-EDAM en función del tiempo de curado. La figura 7.11 muestra, a modo de ejemplo, la evolución de los espectros de fluorescencia a 70 °C en el sistema Epoxi + C-EDAM. Con objeto de visualizar con claridad los desplazamientos espectrales y otros posibles cambios, se restó una línea base a los espectros recogidos ya que, debido a la pequeña cantidad de fluoróforo unido a la interfase y a las características de la muestra, había una gran contribución de luz dispersada.

En la figura 7.11 se observa un desplazamiento espectral hacia menores longitudes de onda a medida que progresa la reacción de curado.

Como en el caso de la muestra Epoxi M + C-EDA, donde la matriz epoxi se encontraba marcada con el fluoróforo, el primer momento de la banda de emisión,  $\langle v \rangle$  ( $cm^{-1}$ ), se

empleó para realizar el seguimiento de la reacción de curado a las distintas temperaturas. En la figura 7.12, se muestran las curvas de  $\langle \nu \rangle$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) frente al tiempo de reacción, para el sistema Epoxi + C-EDAM. El perfil general de las curvas es similar al observado en el caso de las muestras Epoxi M + C-EDA. Se debe mencionar que existe una mayor dispersión de los puntos experimentales, lo que se puede atribuir a una señal fluorescente mucho menor proveniente de la muestra. Sin embargo, para esta muestra se estimaron asimismo los tiempos de lo que se ha llamado pseudo-vitrificación en términos del primer momento de la banda de emisión (tabla 7.2). Por lo tanto, operando de forma similar se puede calcular una pseudo energía de activación de la reacción de curado en la interfase (tabla 7.2).

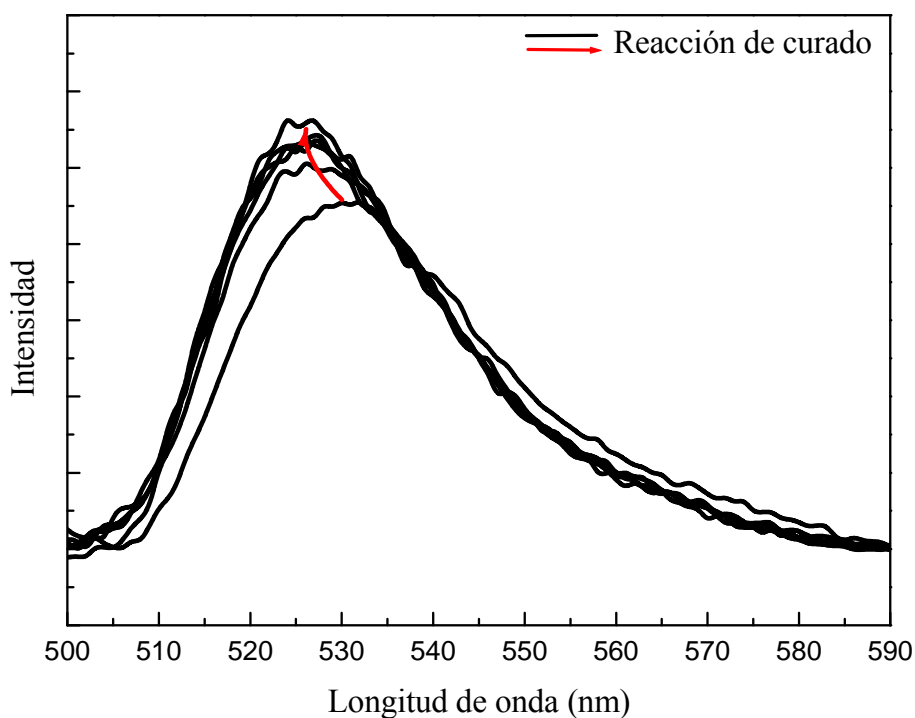


Figura 7.11.- Evolución de los espectros de emisión de fluorescencia, a medida que avanza la reacción de curado para el sistema Epoxi + C-EDAM, a 70 °C.

Como se puede observar en la tabla 7.2, la pseudo energía de activación de la reacción de curado en la interfase es claramente menor, indicando que la reacción avanza por medio de un mecanismo diferente, mediante el cual la velocidad de reacción aumenta. Una posible explicación de este resultado podría ser la mayor cantidad de grupos hidroxilo en la interfase, capaces de catalizar la reacción de curado.

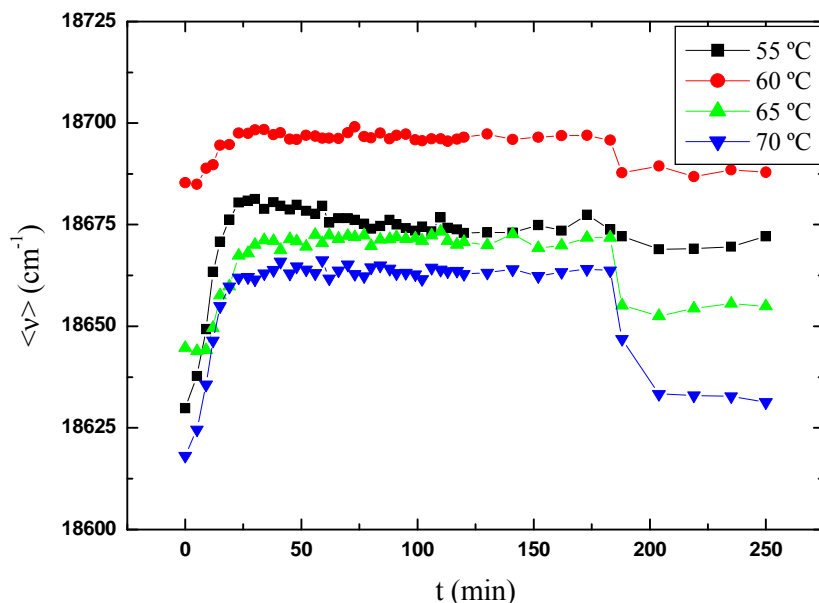


Figura 7.12.- Evolución del primer momento de la banda de emisión fluorescente,  $\langle v \rangle$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), con el ciclo de curado para la muestra Epoxi + C-EDAM, a las cuatro temperaturas estudiadas: 55, 60, 65 y 70 °C.

### 7.2.3.- Comparación entre el curado del sistema compuesto en la matriz epoxi y en la interfase caolín/epoxi

Es necesario tener en cuenta que, como cabría esperar, los valores de  $\langle v \rangle$  para la muestra Epoxi + C-EDAM (figura 7.12) son siempre mayores que los valores de  $\langle v \rangle$  para la muestra Epoxi M + C-EDA (figura 7.9), indicando una movilidad más restringida de los alrededores del cromóforo cuando está anclado al caolín.

Por otra parte, se observa como el cambio global de la fluorescencia con el curado en el caso del sistema Epoxi + C-EDAM (figura 7.12) es menos importante. Debido a esto, parece ser interesante realizar una comparación cualitativa, a valores particulares de conversión epoxi y temperatura de curado, entre el primer momento de la muestra Epoxi M + C-EDA y la muestra Epoxi + C-EDAM, como muestra la figura 7.13. Aunque en la interfase la velocidad de reacción es siempre mayor, como se puede concluir a partir de los valores del tiempo de pseudo-vitrificación (tabla 7.2), la dependencia entre las conversiones de ambas muestras en términos de fluorescencia cambia claramente con la temperatura de curado (figura 7.13). Se observa que a menores temperaturas, 55 °C y 60 °C, la velocidad de reacción relativa en la interfase



aumenta con el curado, mientras que a mayores temperaturas, 70 °C, sucede justo lo contrario, disminuyendo la velocidad de reacción relativa en la interfase con el curado.

Una posible explicación para este resultado podría ser que a menores temperaturas, 55 °C y 60 °C, la mezcla reactiva diepoxi-diamina tarda más tiempo en difundir hasta alcanzar la localización exacta en la que se encuentra el marcador, es decir, la interfase. Por otra parte, cuando la temperatura es lo suficientemente alta, la difusión de la mezcla reactiva mejora debido a la menor viscosidad del sistema y es posible que la reacción en la interfase avance más rápidamente.

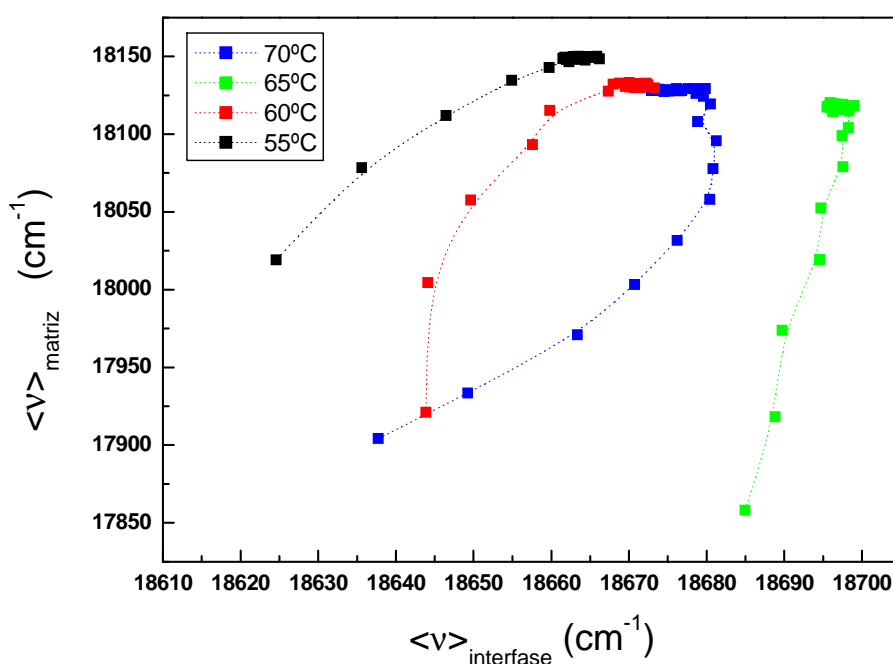


Figura 7.13.- Correlación, en términos de  $\langle v \rangle$ , entre el curado en la matriz polimérica (Epoxi M + C-EDA) frente al curado en la interfase (Epoxi + C-EDAM).

### 7.3.- Conclusiones

- En este trabajo se ha estudiado el efecto que ejerce la presencia de caolín en el proceso de curado en materiales compuestos basados en el sistema caolín-epoxi (empleando 10% en peso de relleno), discutiendo la influencia de distintos pre-tratamientos del caolín. El seguimiento de la reacción de curado de los distintos sistemas compuestos se llevó a cabo por medio de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-NIR) y espectroscopía de fluorescencia de estado

estacionario, permitiendo obtener información complementaria de los sistemas bajo estudio.

- Los experimentos de FT-NIR revelaron que la presencia del refuerzo no permite una reacción completa de curado. De hecho, dicho efecto parece ser mayor cuando se utiliza caolín sin modificar. Este resultado se ha interpretado en términos de las características superficiales del refuerzo. El análisis cinético reveló que la presencia del refuerzo no afecta significativamente al mecanismo de reacción, ya que se obtuvieron energías de activación bastante similares en todos los sistemas estudiados.
- Por otra parte, el uso de una molécula fluorescente, permitió realizar el seguimiento de la reacción de curado tanto en la matriz polimérica, como en la interfase de los materiales compuestos. Se evaluaron dos parámetros fotofísicos, el primer momento de la banda de emisión fluorescente,  $\langle \nu \rangle$ , y la intensidad integrada, la cual demostró ser menos sensible que el parámetro  $\langle \nu \rangle$ , para detectar los cambios físico-químicos del sistema durante el curado. Se realizó un análisis cinético similar utilizando tiempos de pseudo-vitrificación en términos de  $\langle \nu \rangle$ , obteniendo energías de activación aparente muy próximas a aquellas obtenidas mediante FTIR. La pseudo energía de activación de la reacción de curado de la epoxi en la interfase fue claramente menor que la obtenida en la reacción de curado de la matriz polimérica, lo que indica que la reacción en la interfase avanza mediante un mecanismo distinto, por medio del cual la reacción se ve favorecida. Este resultado se podría explicar considerando la mayor cantidad de grupos hidroxilo en la interfase, capaces de catalizar la reacción de curado.
- Por lo tanto, es evidente que el uso de la fluorescencia permite obtener información importante a escala molecular en sitios particulares como pueden ser las interfases. Debido a ello, con este trabajo fue posible concluir que la naturaleza de la superficie del refuerzo y la temperatura de curado influyen en el proceso de curado de la interfase de los materiales compuestos de matriz epoxi, y por tanto, en las propiedades desarrolladas en la interfase. Esta conclusión es particularmente importante cuando se requiere obtener interfases con características determinadas.

## REFERENCIAS

- [1] J. González-Benito, *Colloid Inter. Sci.*, 267, 326 (2003).
- [2] D. Olmos, J. González-Benito. *European Polymer Journal*, 43, 1487 (2007).
- [3] D. Olmos, J. González-Benito, J. Baselga y col., *Journal of adhesion science and technology*, 22, 1443 (2008).
- [4] A. López-Quintela, P. Prendes, M. Pazos-Pellín y col., *Macromolecules*, 31, 4770 (1998).
- [5] N. Poisson, G. Lachenal, H. Sautereau, *Vibrat. Spectrosc.* 12, 237 (1996).
- [6] A. Astruc, E. Joliff, J.F. Chailan y col., *Progress in organic coatings*, 65, 158 (2009).
- [7] S.G. Hong, C.W. Kuo, *E-Polymers*, 134 (2008).
- [8] C.C. Ricardo, F. Fraga, J. Dupuy y col., *J. Appl. Polym. Sci.*, 82, 2319 (2001).
- [9] D. Roşu, C.N. Caşcaval, F. Mustăţa y col., *Thermo. Acta*, 383, 119 (2002).
- [10] M.G. Prolongo, F.J. Martínez-Casado, R.M. Masegosa, y col., *Journal of Nanoscience and nanotechnology*, 10, 2870 (2010).
- [11] G. Lelli; A. Terenzi; J.M. Kenny y col., *Polymer Composites*, 30, 1 (2009).
- [12] D. Olmos, J. González-Benito, *Colloid and Polym Sci*, 284, 654 (2006).
- [13] F. Mikes, J. González-Benito, J. Baselga, *J Polym Sci Part B Polym Phys*, 42, 64 (2004).
- [14] D. Olmos, A.J. Aznar, J. Baselga y col., *J Colloid Interf Sci*, 267, 117 (2003)
- [15] J. González-Benito, I. Esteban, *Colloid Polym Sci*, 283, 559 (2005)
- [16] F. Mikes, J. González-Benito, B. Serrano y col., *Polymer*, 43, 4331 (2002)
- [17] M. Wang, Y. Yu, X. Wu y colaboradores, *Polymer*, 45, 1253 (2004)
- [18] J.G. Iglesias, J. González-Benito, A.J. Aznar y col., *J. of Colloid and Interface Science*, 250, 251 (2002)
- [19] D. Olmos, R. Lopez-Moron y J. González-Benito, *Composites Science and Technology*, 66, 2758 (2006).
- [20] J. Mijovic y S. Andjelic, *Macromolecules*, 28, 2787 (1995).
- [21] J. Mijovic, S. Andjelic y J.M. Kenny, *Polym Adv Technol*, 7, 1 (1996).
- [22] D. Olmos, A.J. Aznar y J. González-Benito, *Polymer Testing*, 24, 275 (2005).
- [23] K Horie, H. Hiura, M. Sawada y col., *J. Polym. Sci. Part A*, 18, 1357 (1970).
- [24] N. Gupta e I.K. Varma, *J. Appl. Polym. Sci*, 68, 1759 (1998).
- [25] J. Gonis, G.P. Simons y W.D. Cook, *J. Appl. Polym. Sci.*, 72, 1479 (1999).

- [26] J.R. Lakowicz, Principles of Fluorescence Spectroscopy, Plenum: Nueva York (1999).
- [27] J. González-Benito, F. Mikes, J. Bravo y col., J Polym Sci Part B Polym Phys, B40, 429 (2001).
- [28] J. Birks, Photophysics of aromatic molecules, John Wiley: Nueva York (1970).
- [29] R. Albalá, D. Olmos, A.J. Aznar y col., Journal of Colloid and Interface Science, 277, 71 (2004).



## Capítulo VIII. Caracterización morfológica de los Materiales Compuestos Epoxi-Caolín



## **CAPÍTULO 8: CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA DE LOS MATERIALES COMPUESTOS EPOXI-CAOLÍN**

Se debe recordar que los materiales compuestos de matriz polimérica rellenos con partículas laminares se pueden clasificar, atendiendo a su morfología, en tres grandes grupos: a) microcompuestos, b) nanocompuestos intercalados y c) nanocompuestos exfoliados. En suma, la clasificación anterior simplemente atiende al grado de dispersión de las láminas de espesor nanoscópico de los materiales laminares.

Cada una de estas morfologías afectará de forma distinta y en distinta medida a las propiedades finales de la matriz considerada, tal como se describe en el apartado 2.3 del capítulo 2. Es por ello que el estudio del tipo de material compuesto obtenido, en base a su morfología final será decisivo a la hora de ponerlo en servicio en función de sus potenciales aplicaciones, ya que sus propiedades dependerán en gran medida del grado de dispersión de las láminas de relleno y de la forma en la cual éstas se encuentran dispuestas en la matriz polimérica.

En este trabajo se llevó a cabo el estudio de la morfología final de los materiales compuestos basados en el sistema epoxi-caolín, en términos de la dispersión del silicato laminar en la matriz epoxi. Se emplearon distintos tipos de caolín como refuerzo de la matriz polimérica y, en función de los resultados de dispersión de partículas en la matriz, se eligió el relleno más adecuado para la preparación de los materiales compuestos. Para ello se analizó la dispersión de las partículas y la formación de agregados mediante SEM. Asimismo, se evaluó el efecto del porcentaje de relleno empleado en su dispersión en la matriz polimérica. Los tipos de caolín empleados para este análisis fueron: a) caolín sin modificar; b) derivado C-EDA (caolín modificado con etilendiamina) y c) derivado C-EDAM (caolín silanizado con APMES, modificado con etilendiamina).

La morfología del material compuesto obtenido empleando el relleno elegido, C-EDA, se estudió en mayor profundidad a partir de la información complementaria obtenida mediante DRX y TEM.



## **8.1.- Parte experimental**

### **8.1.1. Preparación de muestras**

El estudio se llevó a cabo con dos derivados de caolín intercalado: i) caolín con etilendiamina (C-EDA) y ii) caolín intercalado con etilendiamina y marcado con una molécula fluorescente a través de un proceso previo de silanización (C-EDAM). Estos derivados se prepararon siguiendo los procedimientos ya descritos en el apartado 5.1.1 del capítulo 5 y en el apartado 6.1.1 del capítulo 6. En la figura 7.1 del capítulo 7 se puede ver un esquema de las secuencias de modificación de las partículas de caolín para obtener ambos derivados.

Los materiales compuestos epoxi-caolín se prepararon siguiendo el procedimiento descrito a continuación. El DGEBA previamente desgasificado se calentó a 50 °C unos 10 minutos, luego se añadieron los distintos tipos de caolín (caolín sin modificar, derivado C-EDA o derivado C-EDAM), empleando distintos porcentajes en peso de caolín en la composición final de las mezclas reactivas (DGEBA + DAB + caolín), como se verá en el apartado de resultados y discusión. La mezcla DGEBA + caolín (C-EDA o C-EDAM) se mezcló mecánicamente con ayuda de un agitador magnético, a una temperatura de 50 °C durante 2 horas y luego se le aplicaron ultrasonidos a temperatura ambiente durante 30 minutos. Las mezclas así obtenidas se desgasificaron a vacío durante 2 horas a 45 °C. A continuación se enfriaron a temperatura ambiente unos 20 minutos y se les añadió el agente de curado: 1,4 diaminobutano (DAB), en proporción estequiométrica respecto a los grupos reactivos epoxi del DGEBA. Los sistemas DGEBA + caolín + DAB se mezclaron alrededor de un minuto con espátula. A continuación las mezclas fueron curadas dos horas a 60 °C y postcuradas una hora a 150 °C. Para evaluar el efecto de la cantidad de refuerzo en la matriz se preparó una muestra utilizando 5% en peso del derivado C-EDA.

### **8.1.2.- Equipos y parámetros experimentales**

Las medidas de DRX se llevaron a cabo en un difractómetro Philips X'Pert, en las mismas condiciones experimentales que las indicadas en el apartado 4.1.2.1 del capítulo 4. Para su análisis, las mezclas reactivas se colocaron en un portamuestras de aluminio con un espacio central hueco de dimensiones  $20 \times 15 \times 1,5$  mm, en el cual se llevó a cabo el curado y postcurado de los materiales.

Las imágenes de SEM se obtuvieron en un microscopio electrónico de barrido Philips XL30 y se utilizaron electrones retrodispersados para examinar la distribución de los distintos refuerzos en las superficies fracturadas. Para su observación los materiales obtenidos se fracturaron en nitrógeno líquido y se colocaron en portamuestras adecuados y recubiertos con oro mediante un método de “sputtering”, para evitar de esta manera la acumulación de cargas en las superficies no conductoras objeto de análisis.

El análisis mediante TEM se llevo a cabo en un microscopio electrónico de transmisión Tecnai FEGF20 de Philips. Se utilizaron los programas de adquisición de imágenes Ditabis y Digital Micrograph y se obtuvieron imágenes de campo brillante. Para su observación, la muestra se pulió con papel de lija de distinto gramaje (800, 1200, 2400 y 4000) hasta alcanzar un espesor aproximado de 10  $\mu\text{m}$  y se colocó sobre una arandela de cobre. Posteriormente se sometió a un proceso de “Ion milling” en el cual iones de argón acelerados de 5 keV van arrancando átomos de la muestra hasta lograr un espesor aproximado de 100 nm, adecuado para su observación por microscopía electrónica de transmisión.

## **8.2.- Resultados y discusión**

Las imágenes que se muestran en la figura 8.1 corresponden a las micrografías obtenidas por SEM con el detector de electrones retrodispersados (BSE) de los materiales rellenos con 10% en peso del caolín sin modificar (Epoxi + C), derivado C-EDA (Epoxi + C-EDA) y derivado C-EDAM (Epoxi + C-EDAM).

En todos los casos se puede observar la presencia de unas regiones de dimensiones micrométricas de color blanco y/o más brillantes dispersas por toda la matriz. Teniendo en cuenta que las imágenes se obtuvieron con el detector de electrones retrodispersados, estas imágenes pueden darnos una idea cualitativa de las regiones de predominio de determinados elementos. Regiones brillantes corresponden a dominios con elementos de mayor número atómico, mientras que las regiones oscuras se caracterizan por poseer mayoritariamente elementos de menor número atómico. Por tanto, en el caso que nos ocupa, estas regiones más brillantes deberán corresponder a partículas compuestas principalmente por caolín en las que los elementos mayoritarios son Si y Al.

La observación de dominios de caolín de dimensiones microscópicas evidencia que con estos tratamientos preliminares no es posible exfoliar completamente las láminas de caolín. Por otro lado, la figura 8.1 (a) muestra dos micrografías obtenidas por SEM del material compuesto preparado a partir del caolín sin ninguna modificación previa. En la figura 8.1 (a) izquierda se ha marcado con un trazo azul una zona que muestra la presencia de agregados de dimensiones micrométricas, muy superiores a los microagregados observados en los otros dos materiales compuestos estudiados, rellenos con los derivados C-EDA y C-EDAM (Figuras. 8.1 (b) y (c) izquierda, respectivamente). Estas imágenes indican que la introducción de la amina (EDA) entre las láminas del silicato favorece la mejor dispersión de las partículas de caolín dentro de la matriz polimérica.

Fijándonos ahora en las imágenes obtenidas a mayores aumentos (Figuras 8.1 (a), (b) y (c) derecha), vemos que también a menor escala se observa una dispersión más heterogénea de las partículas de relleno en el sistema relleno con el caolín sin modificar.

Si ahora se comparan los dos sistemas rellenos con caolín modificado, es decir, con los derivados C-EDA y C-EDAM, no se observan entre ellos diferencias significativas en relación a su dispersión en la matriz polimérica.

Por lo tanto, teniendo en cuenta que además la obtención del derivado C-EDAM es más costosa económicamente y que su proceso de obtención es más largo, se seleccionó el derivado C-EDA como material de refuerzo para la preparación de materiales compuestos y la realización de estudios posteriores. Además, estudios previos revelaron que la conversión de grupos epoxi alcanzada en estos materiales es la misma, al emplear indistintamente cualquiera de estos dos derivados, tal como indican los resultados del apartado 7.2.1 del capítulo 7.

Por otra parte, se evaluó el efecto de la cantidad de refuerzo en su dispersión en la matriz epoxídica. En la figura 8.2 se muestran las micrografías de SEM de los materiales compuestos rellenos con 5% y 10% en peso de C-EDA. Se puede observar que el material que contiene menor porcentaje de relleno presenta un menor número de agregados. En general, tanto en el material compuesto con un 10% de caolín como en el

que contiene un 5% de caolín la dispersión es bastante buena, sin embargo, con un 5% de caolín aún existen algunos agregados de partículas de dimensiones micrométricas.

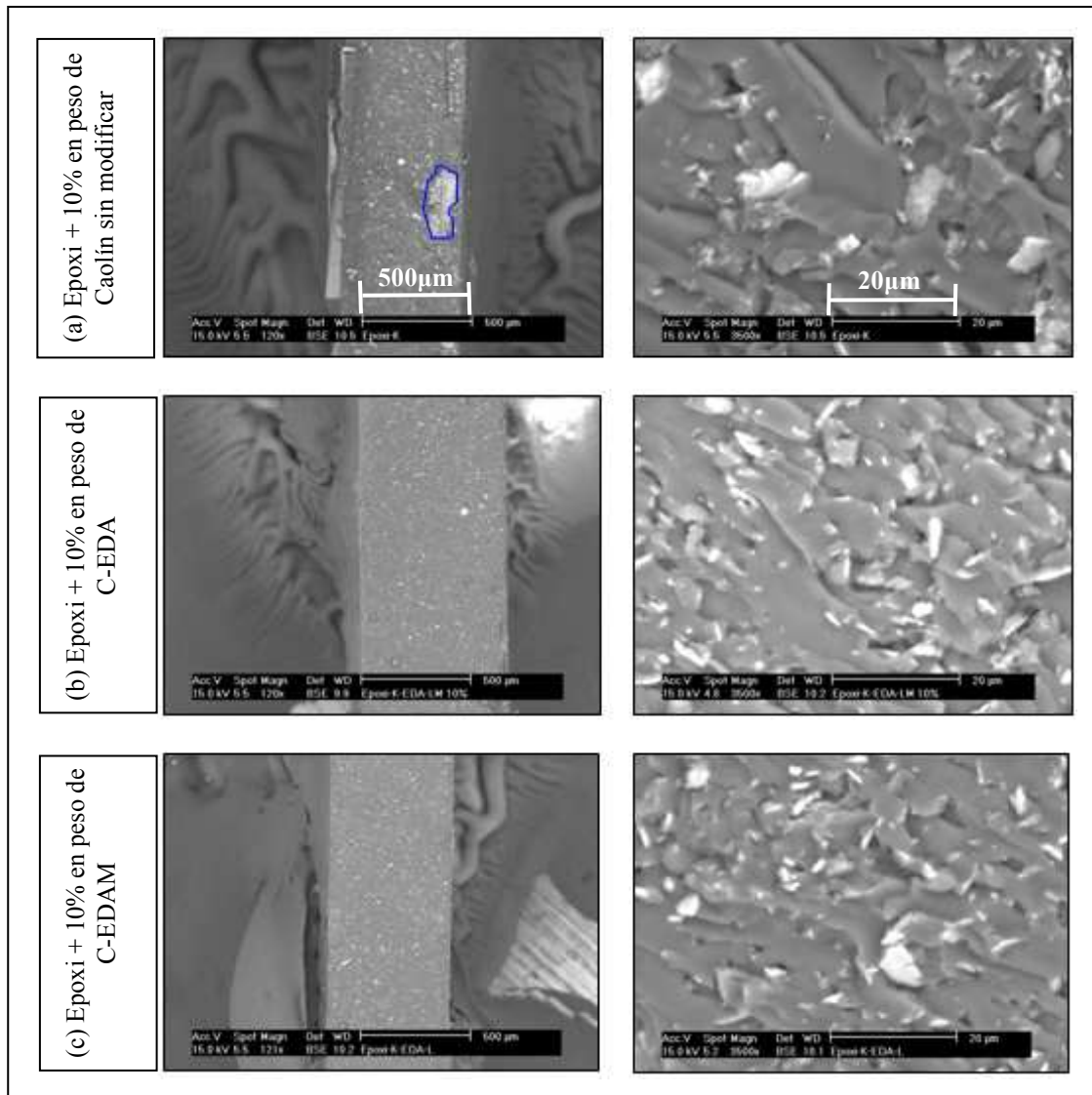


Figura 8.1.- Micrografías obtenidas mediante SEM de los materiales compuestos de matriz epoxi rellenos con 10% en peso de (a) caolín sin modificar, (b) derivado C-EDA y (c) derivado C-EDAM. Columna de la izquierda: 120x y columna de la derecha: 3500x.

En los estudios posteriores realizados en este trabajo de investigación se empleó como relleno el derivado C-EDA en porcentajes de 0,5%; 1% y 2% en peso en la matriz polimérica. Se eligieron estos porcentajes debido a los siguientes factores: por una parte, en las imágenes de SEM se observó que al disminuir el porcentaje de relleno en el

material disminuye el número de agregados y mejora la distribución del relleno en la matriz polimérica. Otros investigadores han publicado que al disminuir el porcentaje de relleno en estos materiales se incrementa la probabilidad de una exfoliación parcial de las láminas del silicato [1-4]. Por otra parte, se disminuyó la cantidad de refuerzo para disminuir el efecto que produce su incorporación en la estequiometría de los componentes del sistema epoxi: DGEBA y amina, tal como se publicó en otros trabajos [5,6], lo que se traduce en una disminución de la conversión de grupos epoxi, impidiendo alcanzar un curado completo de la matriz epoxídica, como se demostró en los resultados del capítulo 7 del presente trabajo de investigación.

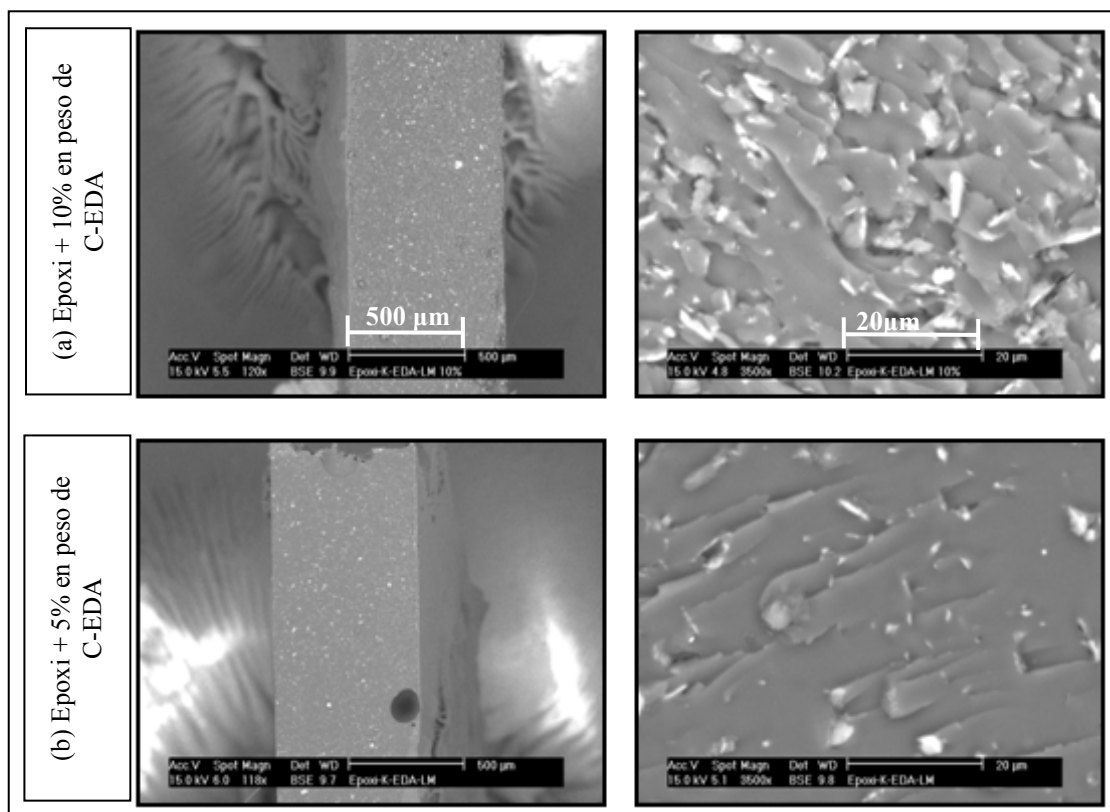


Figura 8.2.- Micrografías obtenidas mediante SEM de los materiales compuestos de matriz epoxi rellenos con (a) 10% y (b) 5% en peso de C-EDA. Columna de la izquierda: 121x y columna de la derecha: 3500x.

En relación a lo anterior, se estudió la morfología de los materiales compuestos rellenos con 0,5%; 1% y 2% en peso de caolín sin modificar y de los derivados C-EDA y C-EDAM mediante SEM. En este estudio las muestras a analizar se sometieron 10 minutos a un baño de ultrasonidos, con un doble propósito, primero, el de limpiarlas de

posibles impurezas antes de recubrirlas con oro para su observación mediante SEM y segundo, el de facilitar la observación de los agregados de caolín, debido a que muchos de ellos dejan cavidades en el material después del tratamiento con los ultrasonidos. A modo de ejemplo, en la figura 8.3 se muestran las micrografías de SEM de los materiales compuestos rellenos con 0,5% en peso de los distintos tipos de caolín empleados. En ellas se puede observar en primer término la presencia de estas cavidades distribuidas en las matrices poliméricas en los tres materiales estudiados. Sin embargo, en el material relleno con el derivado C-EDA se observa un menor número de cavidades respecto a los materiales rellenos con caolín sin modificar y con el derivado C-EDAM y se encuentran asociadas a los agregados del relleno, lo cual podría reflejar la existencia de interfases más fuertes entre la matriz y el relleno en el material relleno con C-EDA. Por otro lado, se observa que estas cavidades son de menor tamaño que las observadas en los materiales rellenos con el caolín sin modificar y el derivado C-EDAM, lo que estaría de acuerdo con la hipótesis de que el tratamiento aplicado al caolín para obtener el derivado C-EDA promueve una dispersión más homogénea del caolín en la matriz polimérica.

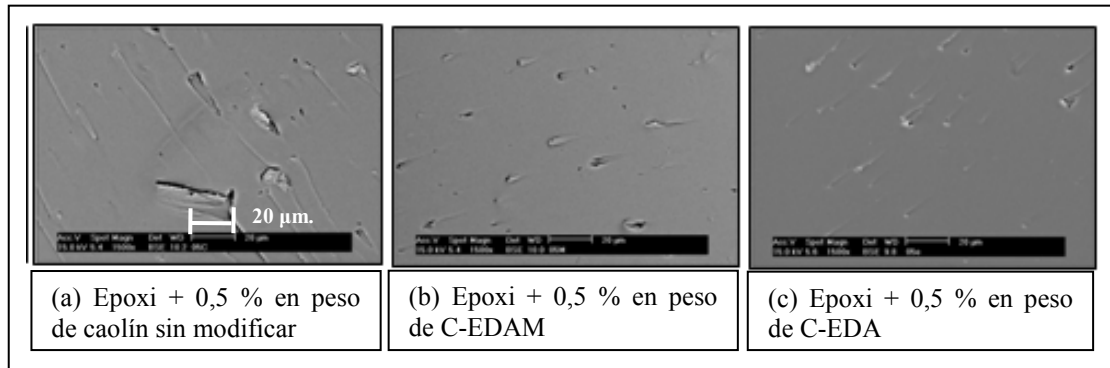


Figura 8.3.- Micrografías obtenidas mediante SEM de los materiales compuestos de matriz epoxi rellenos con 0,5 % en peso de (a) caolín sin modificar, (b) C-EDAM y (c) C-EDA obtenidas con 1500x.

En la figura 8.4 se muestran micrografías de SEM de los materiales compuestos rellenos con 0,5%; 1% y 2% en peso de C-EDA. Si bien se observan agregados micrométricos de relleno, incluso en el material con 0,5% en peso de C-EDA, se confirma que su número disminuye al disminuir el porcentaje de C-EDA en la matriz polimérica.

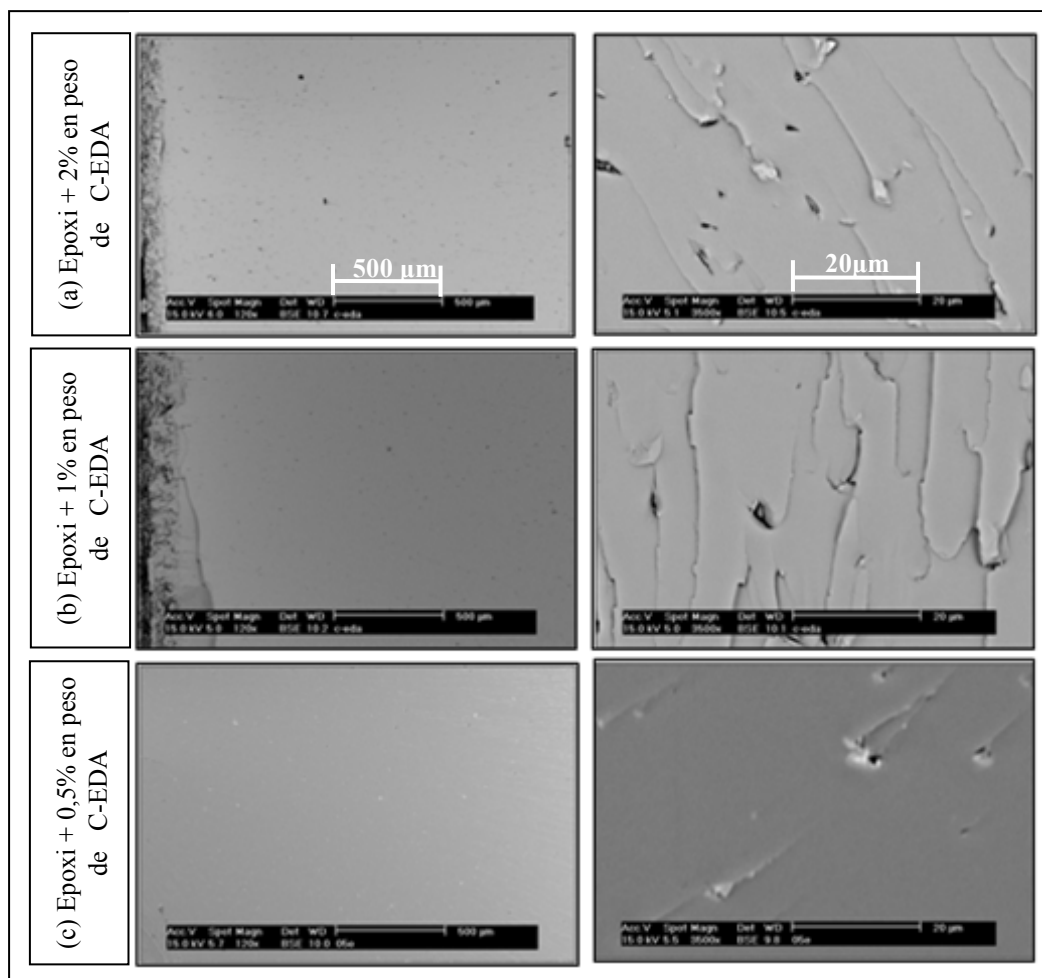


Figura 8.4.- Micrografías obtenidas mediante SEM de los materiales compuestos de matriz epoxi rellenos con (a) 2%, (b) 1% y (c) 0,5% en peso de C-EDA. Columna de la izquierda: 121x y columna de la derecha: 3500x.

Por otro lado, estos materiales compuestos se caracterizaron mediante microanálisis de rayos X con la microsonda del SEM (EDAX). Dicho análisis confirmó que las regiones más claras y brillantes que se observan en las micrografías de SEM corresponden a zonas ricas en silicio (Si) y aluminio (Al), pudiéndose asignar por tanto a agregados de caolín. A modo de ejemplo, las figuras 8.5 y 8.6 muestran algunas imágenes de SEM de materiales compuestos rellenos con el derivado C-EDA a 1200 y 3500 aumentos, junto con los espectros de rayos X de dispersión de energías, resultantes de los microanálisis EDAX en distintas zonas de estos materiales. En todos los espectros EDAX se observa un pico correspondiente al oro (Au) que proviene del recubrimiento aplicado a las muestras para su observación mediante SEM.

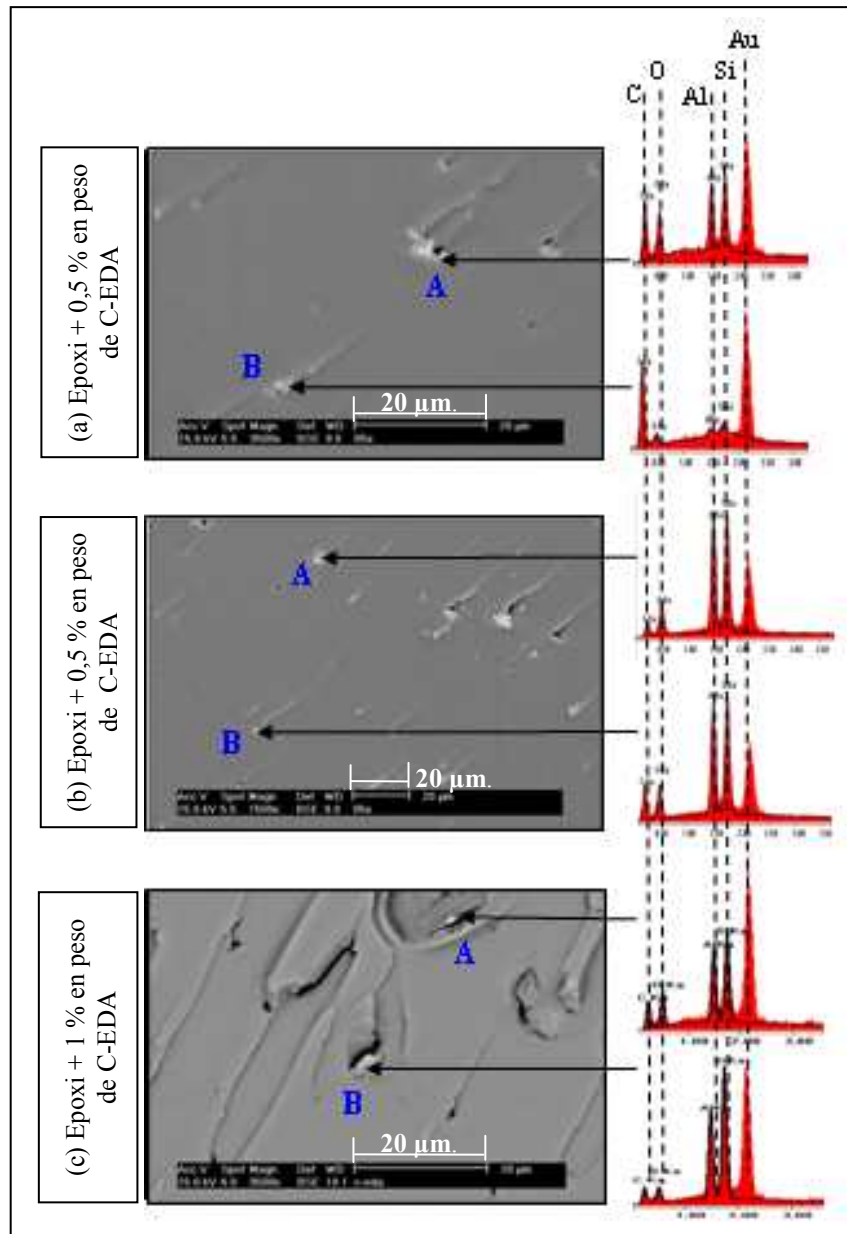


Figura 8.5.- Imágenes de SEM de los materiales compuestos de matriz epoxi rellenos con (a) y (b) 0,5 % en peso de C-EDA, a 3500x y 1500x, respectivamente, y (c) 1% en peso de C-EDA, a 3500x, junto con los espectros de rayos X de dispersión de energías resultantes de los microanálisis EDAX.

En la figura 8.5 (a) que muestra el material relleno con 0,5% en peso de C-EDA, se analizaron las regiones A y B, correspondientes a dominios de color más claro. La región A es más brillante y su espectro de rayos X muestra picos de silicio (Si), aluminio (Al), carbono (C) y oxígeno (O). Los picos de Si y Al indican la presencia de caolín, mientras que el pico de C podría indicar que en esta región el relleno coexiste



con la matriz polimérica, es decir, que el polímero se encuentra intercalado entre las láminas de caolín. Sin embargo, la señal de carbono en el espectro de rayos X aparece en el límite de detección del equipo a energías bajas lo que nos indica que es necesario tener mucha precaución a la hora de interpretar esos resultados. El pico correspondiente al O, puede provenir tanto de la matriz polimérica como del caolín, ya que este elemento forma parte de la composición de ambos. Por otro lado, el análisis EDAX de la región B revela un pico muy intenso de C y contribuciones mínimas de Si y Al que sugieren que esa región corresponde fundamentalmente a la matriz epoxi con presencia de trazas de caolín.

La figura 8.5 (b) muestra una región distinta del material relleno con 0,5% en peso de C-EDA. En ella se observa que las regiones A y B, que son más claras que la matriz, tienen como componentes mayoritarios Si y Al, asociándose por tanto al relleno del material compuesto. El pico pequeño correspondiente al C indica la presencia minoritaria de la matriz polimérica en las regiones de análisis, mientras que el pico pequeño correspondiente al O puede provenir tanto de la matriz polimérica como del caolín, como se indicó anteriormente. La imagen de la figura 8.5 (c) corresponde a una región del material relleno con 1% en peso de C-EDA. En ella se puede observar que los espectros de rayos X de dispersión de energías de las regiones A y B presentan picos muy intensos de Si y Al y por ello se infiere que corresponden a dominios del aluminosilicato empleado como relleno. Los resultados del microanálisis EDAX de las regiones A y B en la figura 8.5 (c) también muestran picos de mínima intensidad correspondientes al C, lo que indica la presencia minoritaria de la matriz polimérica en estas regiones.

Las figuras 8.6 (a) y (b) muestran imágenes del material compuesto de matriz epoxi rellenos con 2% en peso de C-EDA, obtenidas a 3500 y 1500 aumentos, respectivamente. En la figura 8.6 (a) se analizaron las regiones A, B y C. Las regiones A y B corresponden a dominios más claros que la matriz y en ambas zonas el micronálisis EDAX revela picos muy intensos de Si y Al, pudiéndose por tanto asociar estas zonas a agregados de caolín. Los picos de mínima intensidad correspondientes al C observados en estas figuras indican la presencia de trazas de materia orgánica probablemente procedente de la matriz polimérica en ambas regiones. En contraste, el microanálisis EDAX de la zona C, que en principio correspondería a la

matriz polimérica, revela un único pico intenso, correspondiente al Au, proveniente del recubrimiento de la muestra para su observación.

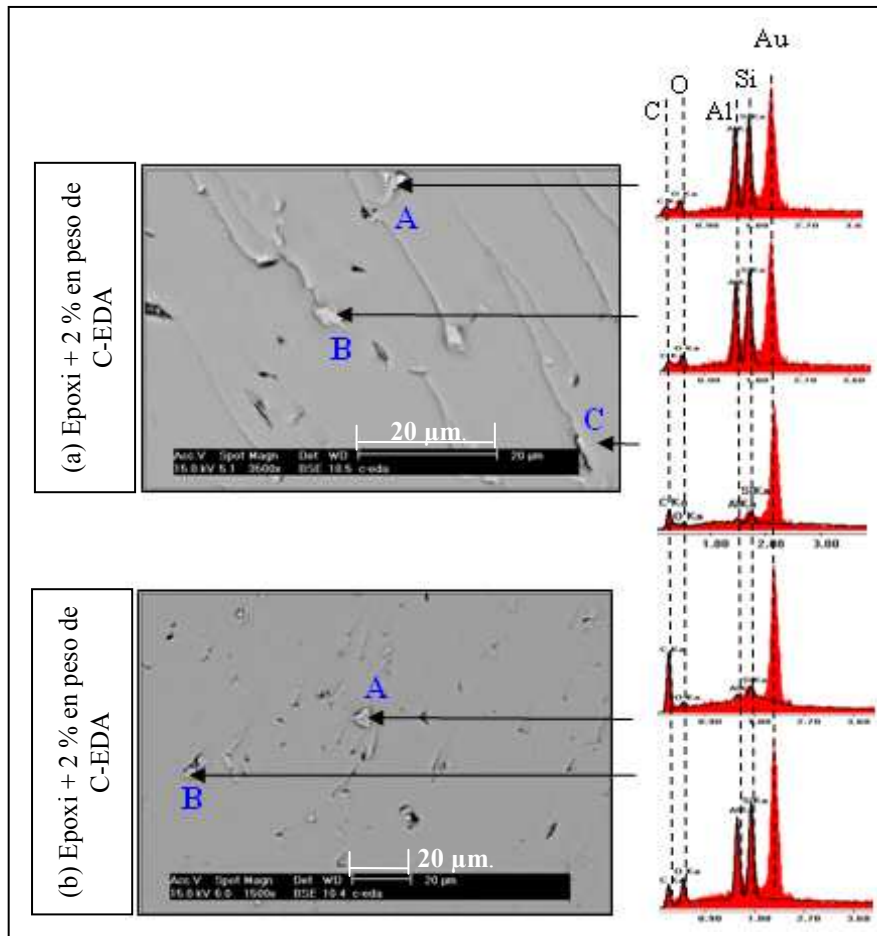


Figura 8.6.- Imágenes de SEM de los materiales compuestos de matriz epoxi rellenos con 2% en peso de C-EDA a (a) 3500x, (b) 1500x, junto con los espectros de rayos X de dispersión de energías resultantes de los microanálisis EDAX.

En la figura 8.6 (b) se analizaron las zonas A y B. El espectro de dispersión de energías de rayos X de la región A revela un pico intenso correspondiente al C, por lo que ésta región se asocia a la matriz polimérica, que coexistiría con trazas de caolín, ya que se observan también picos de mínima intensidad que corresponden a Si y Al, al igual que en la región B de la figura 8.5 (a). Por otro lado, el espectro de rayos X de dispersión de energías de la región B muestra dos picos intensos correspondientes a Si y Al, lo que indica que se trata de un agregado de caolín, lo que estaría de acuerdo con el mayor mayor brillo de esta zona respecto a la región A. Los picos de mínima intensidad

asociados al C, indican la presencia minoritaria de la matriz polimérica en la región de análisis.

En las imágenes que se muestran en las figuras 8.5 y 8.6 se puede apreciar que los agregados del relleno generalmente se encuentran asociados a cavidades en la matriz polimérica, que pueden provenir del arranque de parte de los agregados de la matriz durante la fractura de los mismos y/o durante el tratamiento de ultrasonidos aplicados a los materiales antes de su observación mediante SEM.

Los materiales compuestos rellenos con 0, 0,5, 1 y 2% de C-EDA también se analizaron mediante DRX. La figura 8.7 muestra los difractogramas de rayos X de estos materiales.

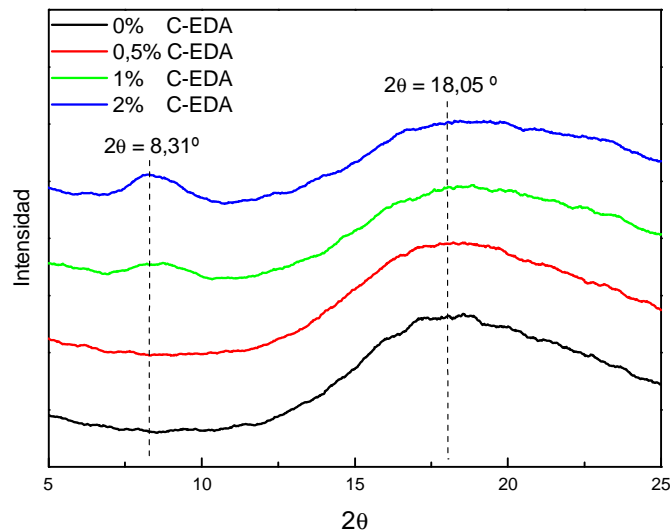


Figura 8.7.- Difractogramas de rayos X de la resina epoxi rellena con 0% (negro), 0,5% (rojo), 1% (verde) y 2 % en peso (azul) de C-EDA.

En la figura 8.7 se puede apreciar en primer lugar una banda muy ancha centrada alrededor de un ángulo  $2\theta = 18,05^\circ$ , que corresponde a la señal de la estructura amorfa del polímero matriz, tal como puede concluirse al comparar estos difractogramas con el correspondiente al material sin relleno, estando de acuerdo además con lo publicado en trabajos de investigación previos [7-10]. Por otra parte, en los materiales compuestos rellenos con 1% y 2% en peso de C-EDA se observa una banda ancha de baja intensidad, centrada alrededor de un ángulo  $2\theta = 8,31^\circ$ , que corresponde a un espaciado  $d \approx 1,1$  nm. Sin embargo, al ser esta señal una banda y no un pico de difracción, indicaría que una parte de las láminas de caolín presenta una distribución de distintos

espaciados interlaminares que pueden ser detectados por el equipo de difracción. El espaciado de 1,1 nm correspondiente al ángulo  $2\theta$  en el cual se encuentra centrada esta banda, parece indicar que una parte del caolín no sólo no ha sido intercalada por la epoxi, sino que pudo haber colapsado parcialmente, ya que la distancia interplanar observada es menor que en el caso del derivado C-EDA, en el cual se observaron dos picos de difracción solapados, situados a ángulos  $2\theta = 7,69$  y  $7,19^\circ$ , correspondientes a espaciados  $d = 1,15$  nm y  $1,23$  nm, respectivamente (véase la figura 5.9 del capítulo 5). Este posible colapso parcial de parte de las láminas del derivado C-EDA puede deberse a varios motivos, como por ejemplo que durante la preparación de los materiales compuestos algunas moléculas de EDA se hayan desorbido y hayan difundido hacia afuera de los espacios interlaminares del caolín, y/o que éstas moléculas no se encuentren formando enlaces lo suficientemente fuertes para mantenerse intercaladas en los espacios interlaminares.

La ausencia de un pico de difracción de mayor intensidad que indique la presencia del derivado C-EDA se puede interpretar de varias formas: (a) El aumento del espaciado interlaminar del relleno hasta alcanzar espaciados superiores a los del límite de detección del difractómetro, debido a la intercalación del polímero epoxídico entre las láminas del caolín, (b) la deslaminación parcial de una parte del derivado C-EDA o (c) simplemente la pérdida de ordenamiento laminar durante la preparación del material compuesto. Por otra parte, en el material con 0,5% en peso de C-EDA no se observa la banda centrada a un ángulo  $2\theta = 8,31^\circ$ , lo cual también podría interpretarse de varias formas: (a) que en este material los espaciados entre las láminas de relleno son mayores a los detectables por el equipo; (b) la deslaminación total del relleno; (c) un alto grado de desorden estructural del relleno en la matriz polimérica o (d) la pequeña cantidad de muestra en el material, que implicaría una cantidad insuficiente de planos cristalinos para poder ser detectados por el difractómetro. Como las imágenes de SEM muestran la presencia de algunos agregados micrométricos en este material podría concluirse que la ausencia de esta banda puede ser debida al elevado grado de desorden estructural del relleno en la matriz o a la poca cantidad de refuerzo añadido a la matriz en este caso.

A partir de las micrografías de SEM y de los resultados de DRX se puede concluir que en los materiales compuestos no se ha logrado una exfoliación completa del relleno C-EDA en la matriz epoxídica. Ahora bien, éstos materiales podrían clasificarse de

acuerdo a su morfología como materiales microcompuestos, en cuyo caso el refuerzo estaría compuesto exclusivamente de partículas o agregados de tamaño micrométrico, o materiales parcialmente intercalados y/o exfoliados, en cuyo caso tendrían que coexistir láminas del relleno intercaladas por la matriz polimérica y/o láminas individuales junto con los agregados de tamaño micrométrico observados en estos materiales.

Es bien sabido que cada una de las morfologías posibles en este tipo de materiales cumple un rol fundamental en sus propiedades finales y por esta razón se ha analizado en mayor profundidad la morfología de los mismos. Para ello se ha caracterizado mediante TEM el material compuesto con 2% en peso de C-EDA, pudiendo contrastar la información obtenida mediante esta técnica con la información obtenida mediante DRX y SEM, y pudiendo comprobar de esta forma el grado de deslaminación y dispersión de las partículas de C-EDA en la matriz epoxídica.

En las micrografías de TEM del material compuesto de matriz epoxi relleno con 2% en peso de C-EDA se pudieron observar diversas estructuras laminares del derivado C-EDA disperso en la matriz epoxídica. Antes de describir dichas estructuras, se debe considerar que generalmente se definen tres niveles de estructuras laminares en este tipo de materiales compuestos [11]: los cristalitos, las partículas primarias y los agregados, como se esquematiza en la figura 2.2 del capítulo 2. Los cristalitos son las unidades fundamentales que es necesario romper para lograr una dispersión homogénea de las láminas en el polímero y forman parte de las partículas primarias del silicato laminar. Los agregados están formados por un conjunto de partículas primarias y contienen más de 3000 láminas individuales. A continuación se describirán las distintas morfologías observadas en el material compuesto analizado.

La figura 8.8 muestra imágenes obtenidas mediante TEM del material compuesto relleno con 2% en peso de C-EDA. Las figuras 8.8 (b) y (c) son ampliaciones de las zonas A y B, respectivamente, de la figura 8.8 (a).

En primer término, como era de esperar considerando las imágenes obtenidas mediante SEM, se observaron agregados de tamaño micrométrico, con espesores de unos cuantos micrometros, tal como se observa en la figura 8.8 (a). En las figuras que se muestran de aquí en adelante se emplean las letras e y l para indicar el espesor y la longitud de las

estructuras señaladas, respectivamente, y d para indicar las distancias existentes entre éstas (distancias entre cristalitos, láminas, etc.).

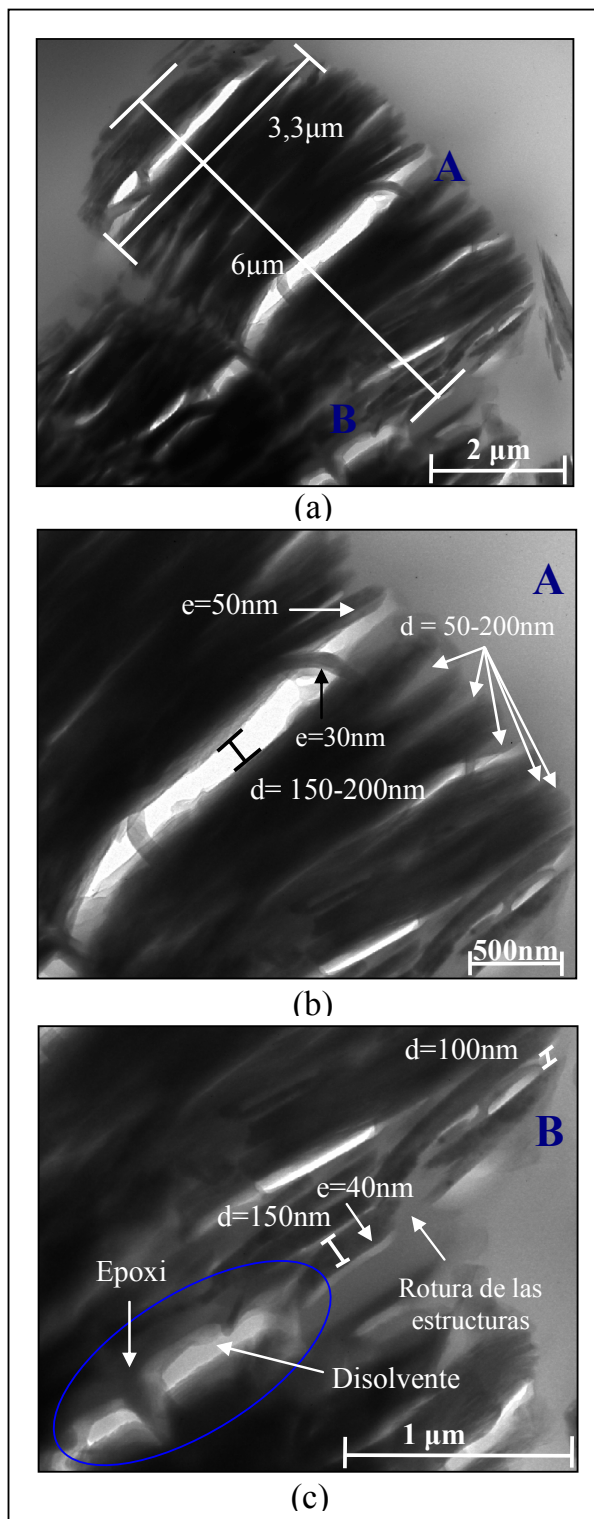


Figura 8.8.- (a) Agregados micrométricos de C-EDA (Imagen obtenida mediante TEM del material compuesto con 2% en peso de C-EDA); (b) y (c) Ampliaciones de las zonas A y B de la figura 8.8 (a).

Las imágenes presentadas en las figuras 8.8 (b) y (c) muestran estructuras de entre 30 a 50 nm que se repiten y forman una estructura micrométrica, por lo que podrían asignarse a cristalitos. En la figura 8.8 (b) se puede observar cómo algunas de estas estructuras se han curvado, mientras que en la figura 8.8 (c) se aprecia la rotura de algunas de ellas. En la figura 8.8 (c) también se pueden observar lo que parecen ser dos tipos de materiales intercalados entre las estructuras nanométricas mencionadas. Por un lado se observan zonas de color gris de forma alargada, que pueden corresponder al polímero termoesable intercalado entre las láminas de caolín, y por otro lado se aprecian zonas más claras que el resto del material que podrían corresponder a alguno de los disolventes empleados en el pre-tratamiento del caolín (DMSO, MeOH o EDA) o a burbujas de aire ocluidas en el material. Se observa que el polímero penetra más fácilmente entre los cristalitos, que dentro de ellos (entre las láminas), confirmando lo publicado por otros investigadores [11]. Asimismo, se puede apreciar que en estos agregados micrométricos hay un mayor grado de intercalación del polímero en los bordes del agregado respecto al interior del mismo, lo cual indica que probablemente sean necesarias mayores fuerzas de cizalla durante la preparación de los materiales compuestos a fin de alcanzar morfologías intercaladas y/o exfoliadas.

Las figuras 8.9 (a) y (b) muestran imágenes de TEM de otras regiones del material relleno con 2% en peso de C-EDA. En ellas se aprecian numerosas estructuras de espesores a escala mesoscópica que oscilan entre 100 y varios cientos de nanómetros y a escala nano, que varían entre 20 nm y 80 nm.

En la figura 8.9 (a) se observan lo que parecen ser cristalitos que pueden haber formado parte de una partícula primaria, entre los cuales se ha intercalado el polímero, y que conservan aún la orientación inicial de la partícula. En la figura 8.9 (b) se aprecian varias estructuras laminares, la mayor de las cuales tiene un espesor aproximado de 320 nm y parece ser una partícula primaria formada por cristalitos con espesores de aproximadamente 70 nm. A su izquierda se observan otras estructuras que podrían corresponder a cristalitos de distinto tamaño.

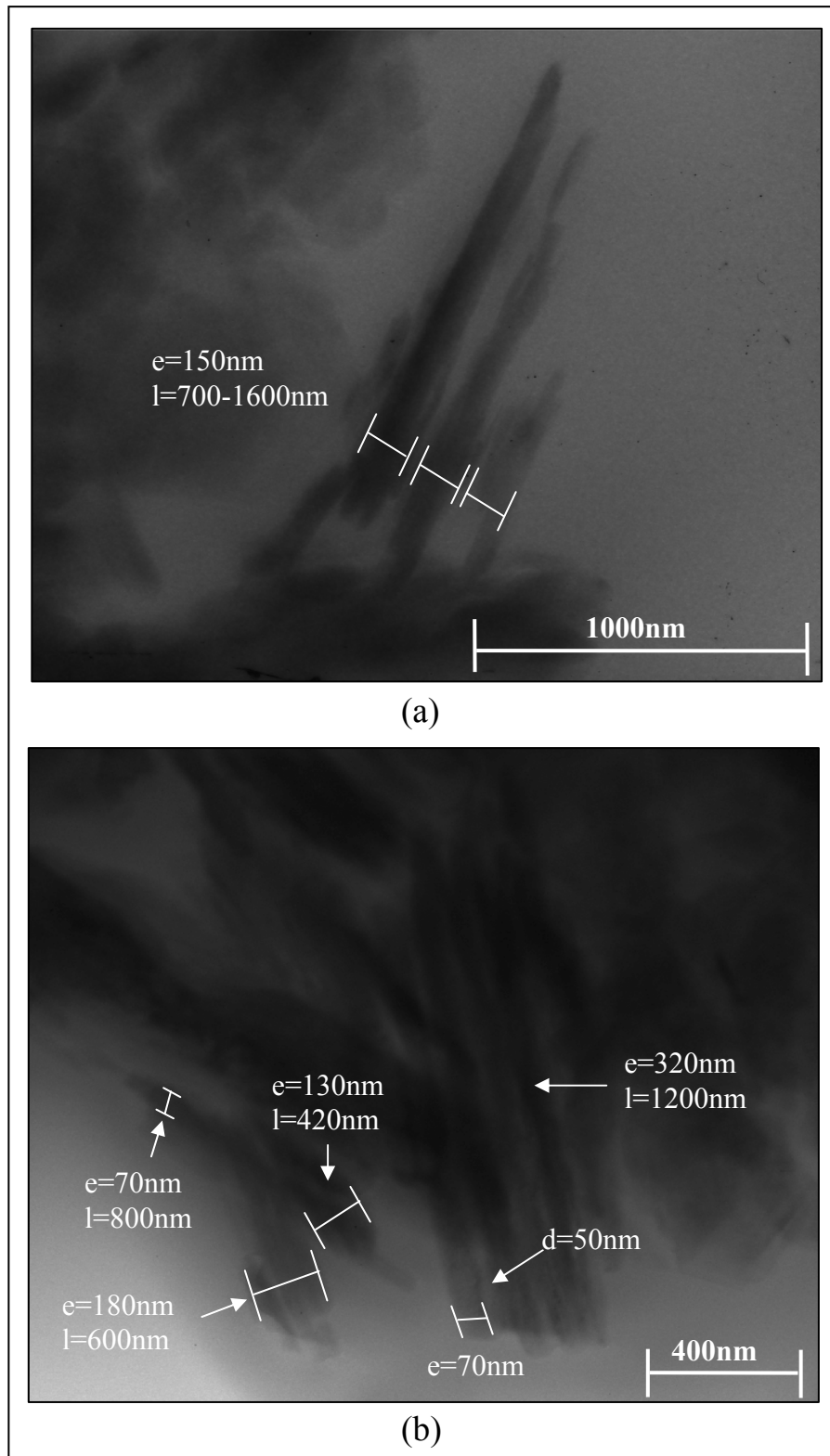


Figura 8.9.- (a) y (b) Agregados mesoscópicos y nanoscópicos de C-EDA (Imágenes obtenidas mediante TEM del material compuesto con 2% en peso de C-EDA).



En la Figura 8.10 se muestra una imagen obtenida por TEM de una nueva región del material analizado en este apartado. En la zona A de la figura 8.10 se puede apreciar una estructura de 25 nm de espesor aproximadamente, que podría corresponder a un grupo de láminas de caolín. En la zona B se observa una estructura intercalada, que presenta espaciados de unos 15 nm entre lo que parecen ser grupos laminares, con espesores de 8 nm, aproximadamente. Las estructuras observadas en ambas zonas parecen provenir de la intercalación del polímero dentro un cristalito, generando los grupos de láminas mencionados.

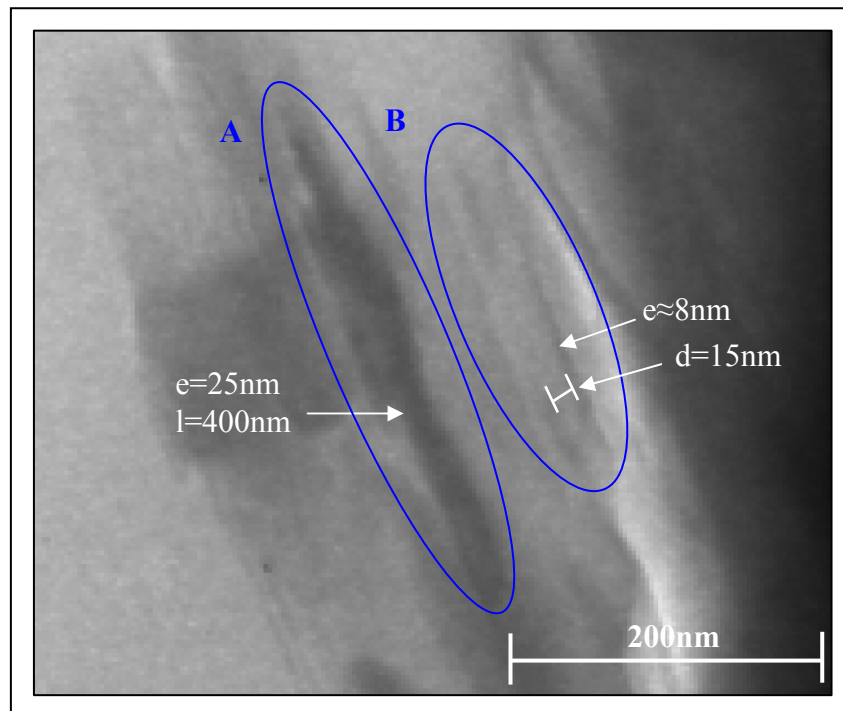


Figura 8.10.- Estructuras nanométricas de C-EDA dispersas en la matriz polimérica de tipo epoxi (Imagen obtenidas mediante TEM del material compuesto de matriz epoxi relleno con 2% en peso de C-EDA).

Por otra parte, en este material también se observaron lo que podrían ser estructuras intercaladas de láminas individuales, con espesores de 1 a 2 nm y con distancias interlaminares que varían entre 2 nm y 10 nm. En la figura 8.11 se muestra a modo de ejemplo una imagen de estas estructuras, que como se observa mantienen un orden estructural, debido probablemente a que no se aplicaron fuerzas de cizalla lo suficientemente altas durante la preparación del material compuesto.

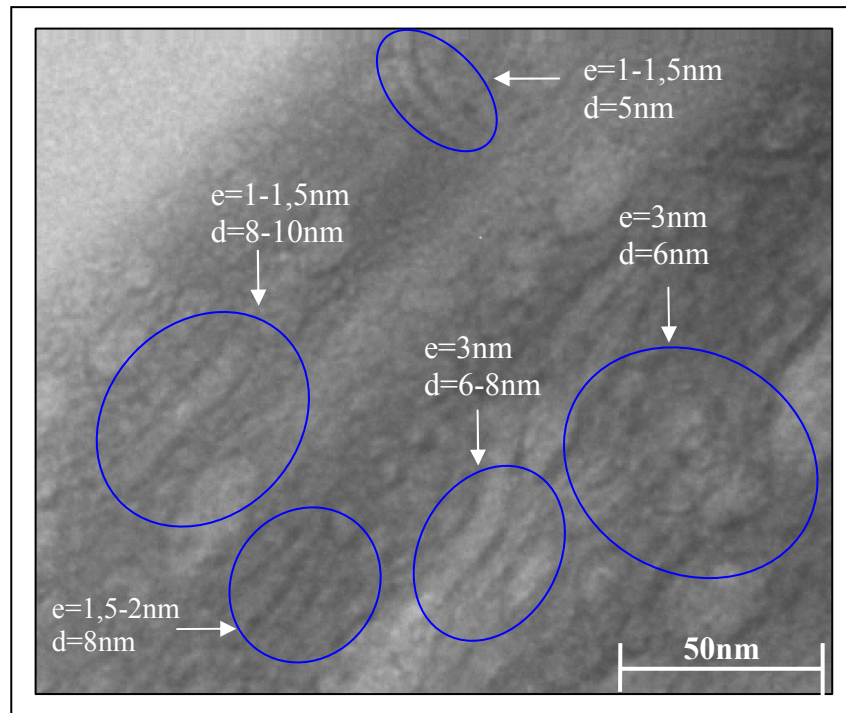


Figura 8.11.- Estructuras laminares nanométricas de C-EDA que podrían estar intercaladas por la matriz epoxídica. (Imagen obtenida mediante TEM del material compuesto de matriz epoxi relleno con 2% en peso de C-EDA).

Las figuras 8.12 (a) y (b) muestran imágenes de TEM en las que se pueden observar algunas estructuras cuyos espesores se encuentran entre 1 y 2 nm, por lo que podrían corresponder a láminas individuales de caolín. Se ha publicado que las láminas individuales en ocasiones parecen tener espesores algo mayores a 1 nm debido a su curvatura, ya que las imágenes de TEM son una proyección en dos dimensiones de materiales tri-dimensionales [12]. En la figura 8.12 (b) se puede apreciar lo que aparentemente es una lámina individual que ha fracturado, lo que guarda relación con la ruptura de las estructuras nanométricas observadas en la figura 8.8 (c).

La figura 8.13 (a) muestra una imagen de TEM de una región distinta en la que también se pueden apreciar estructuras cuyos espesores son de unos pocos nanómetros. Las figuras 8.13 (b) y (c) son ampliaciones de las zonas A y B de la figura 8.13 (a). En la zona A se observa lo que podría ser una lámina situada de forma perpendicular al plano y en la zona B una estructura que podría corresponder a una lámina situada de forma

paralela al plano. Sin embargo, ésta última tiene un espesor aproximado de 4 nm, lo que indicaría que en realidad está formada por más de una lámina.

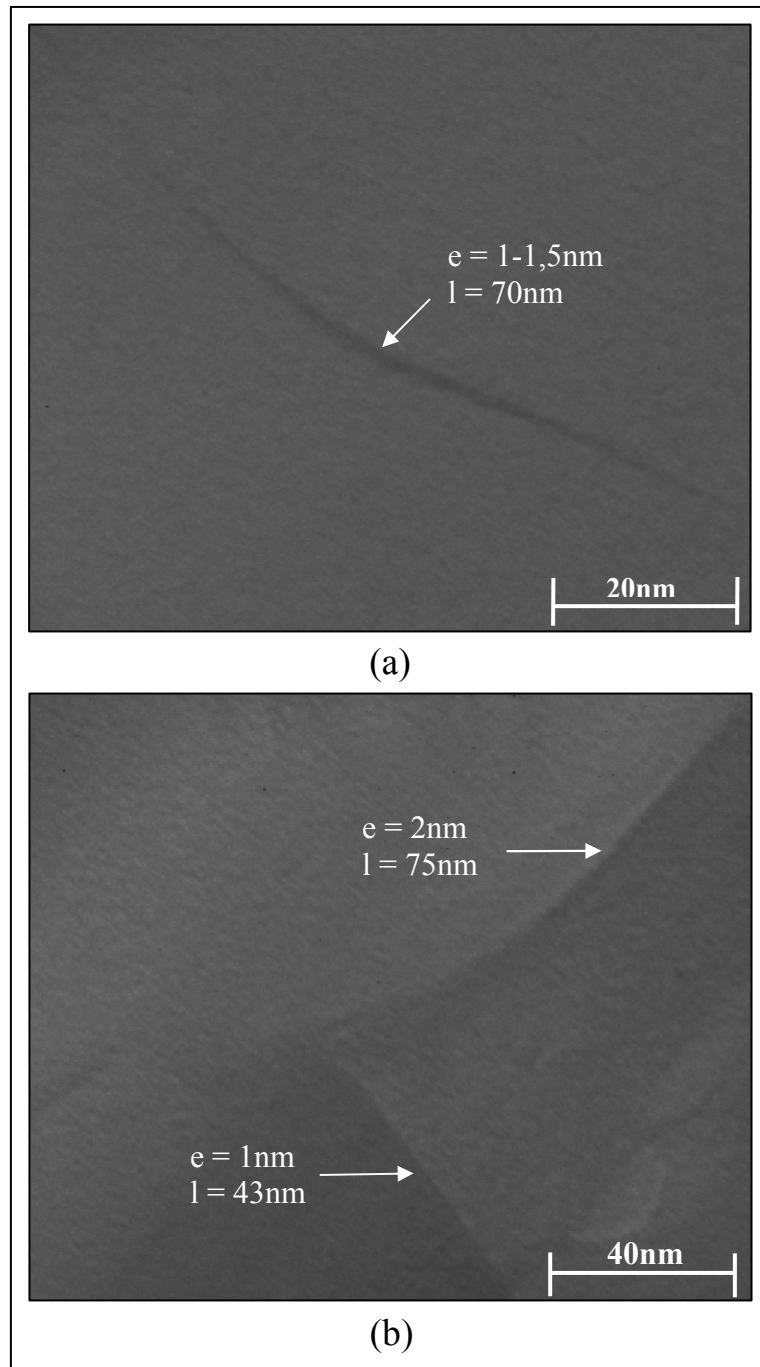


Figura 8.12.- (a) y (b) Estructuras individuales de tamaño nanométrico de C-EDA (Imágenes obtenidas mediante TEM del material compuesto de matriz epoxi relleno con 2% en peso de C-EDA).

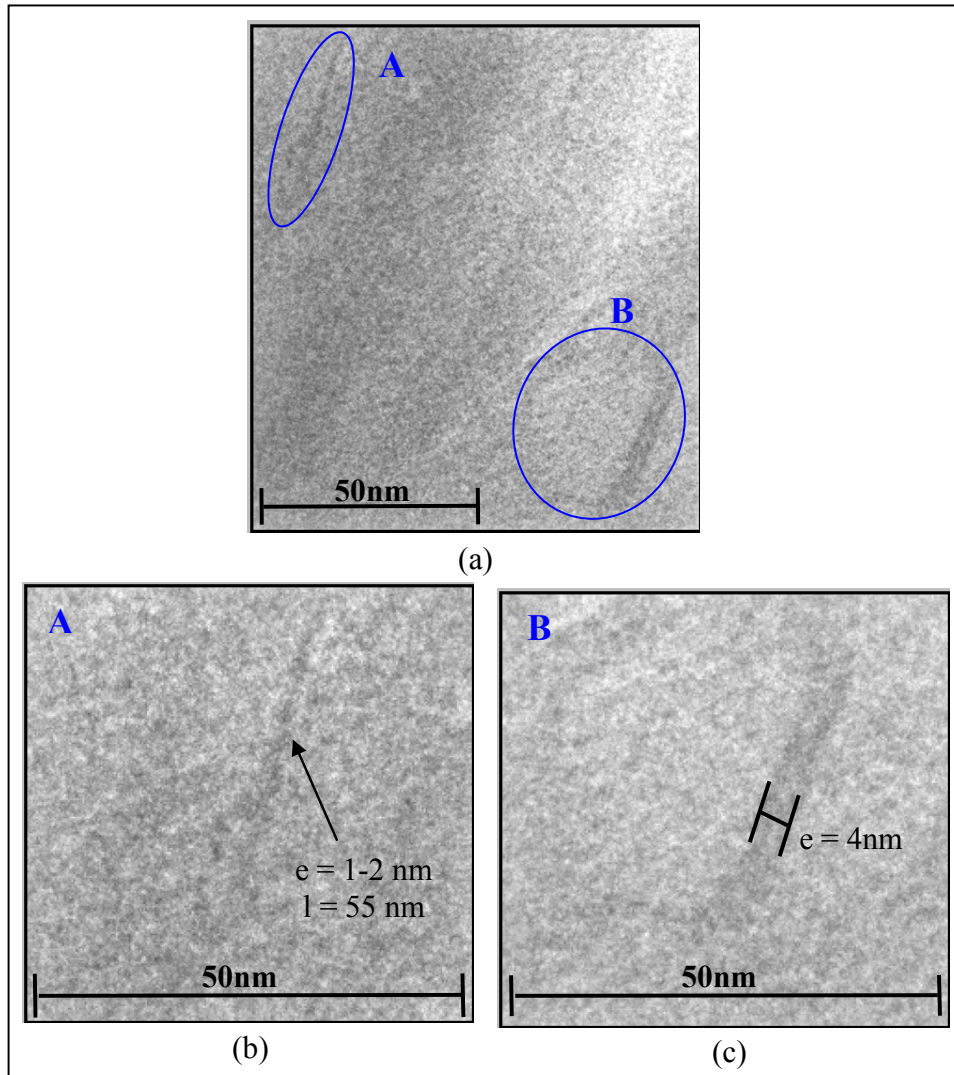


Figura 8.13.- (a) Estructuras laminares nanométricas de C-EDA (Imagen obtenida mediante TEM del material compuesto con 2% en peso de C-EDA); (b) y (c) Ampliaciones de las zonas A y B.

En las imágenes de TEM presentadas en la figura 8.14 se pueden ver grupos de láminas formados aparentemente por algunas pocas láminas apiladas de caolín, en los cuales las distancias entre los bordes de lámina comprenden un rango amplio que va desde los 12 nm hasta los 120 nm aproximadamente. Estas distancias podrían corresponder a distancias entre láminas que se encuentran separadas o simplemente desplazadas unas sobre otras y por lo tanto sería necesario realizar un estudio más detallado de la distribución de las distancias y espaciados interlaminares.

Finalmente, tras haber descrito las distintas estructuras presentes en el material compuesto analizado, las imágenes de la figura 8.15 brindan una idea del tipo de

distribución y el grado de dispersión de las láminas de caolín en la matriz polimérica epoxi, observándose un alto grado de desorden estructural en el material.

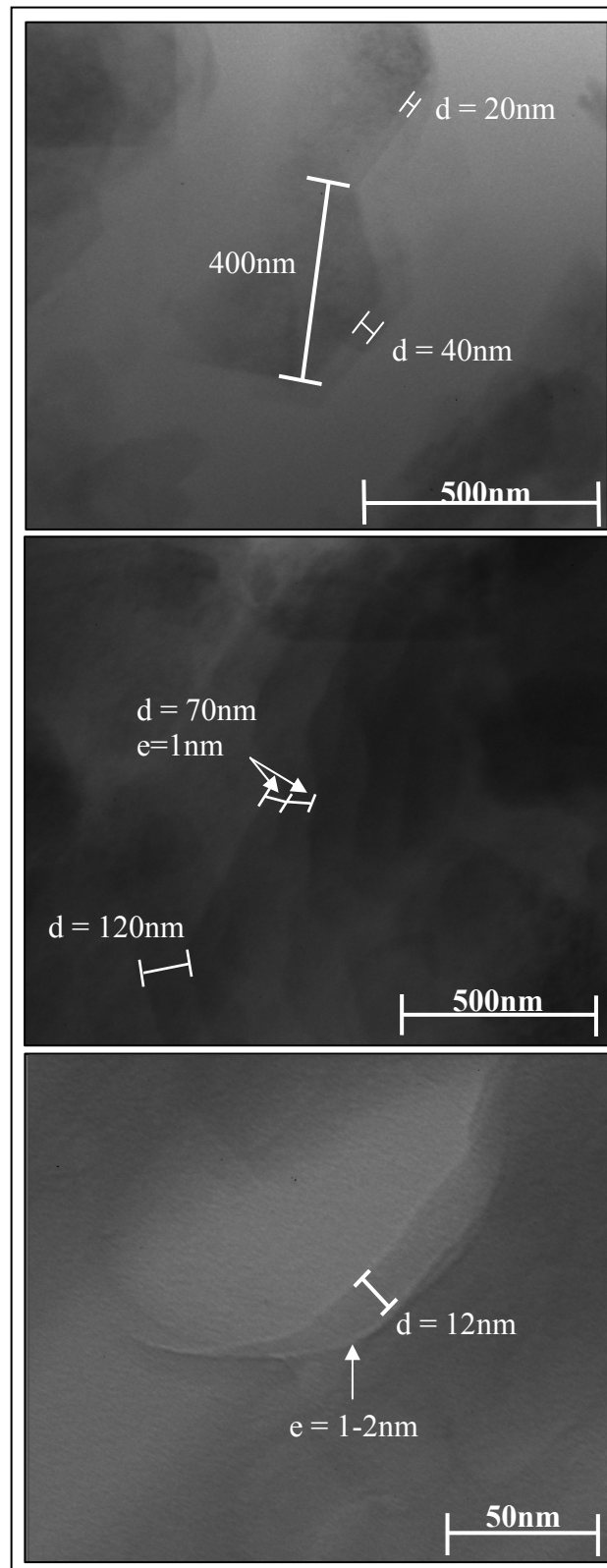


Figura 8.14.- Apilación de láminas del derivado de caolín, C-EDA (Imágenes obtenidas mediante TEM del material compuesto con 2% en peso de C-EDA).

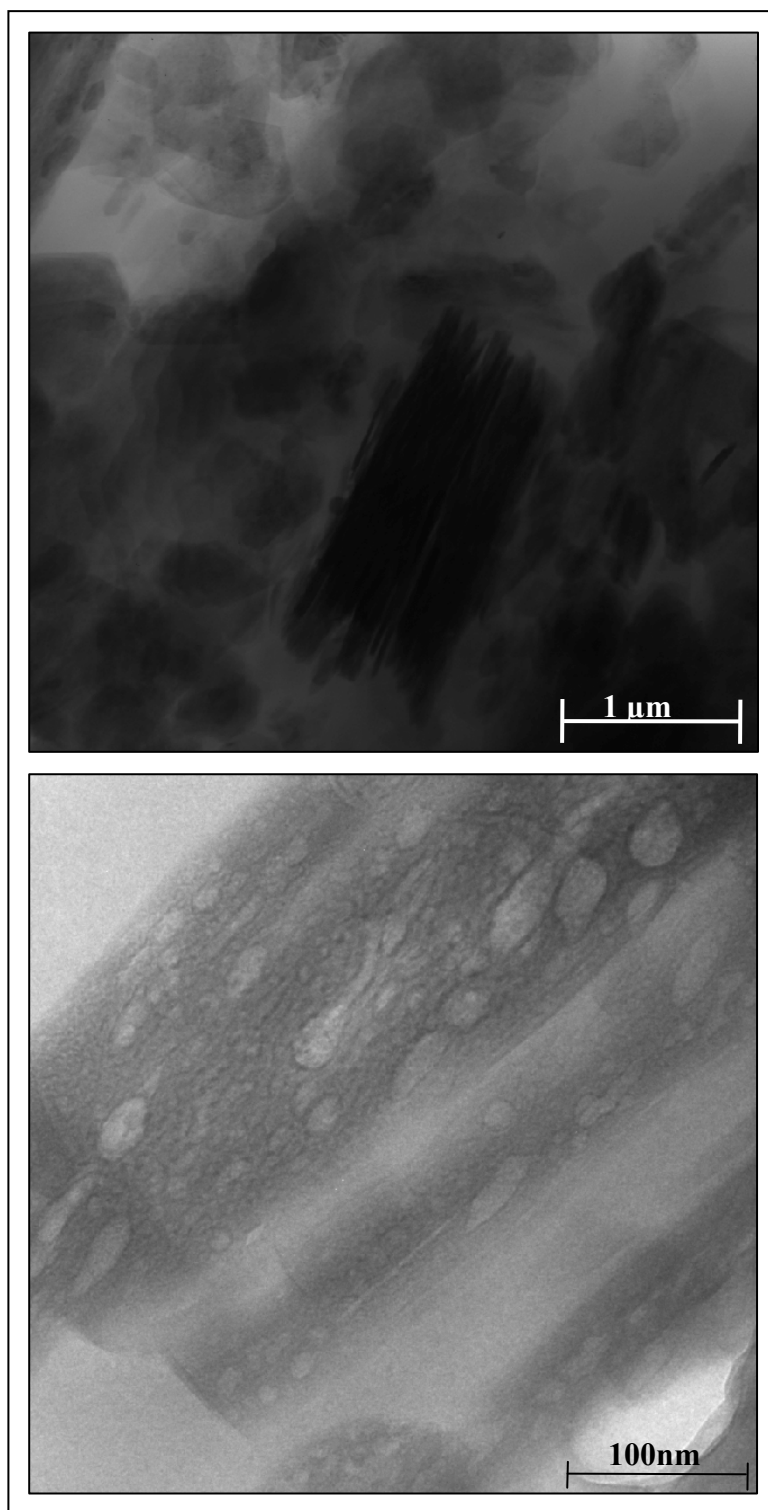


Figura 8.15.- Imágenes obtenidas mediante TEM del material compuesto de matriz epoxi relleno con 2% en peso de C-EDA que muestran la distribución general del refuerzo C-EDA en la matriz polimérica.

Existen varios factores de tipo experimental que pudieron haber impedido la deslaminación o un mayor grado de intercalación del polímero entre las láminas de caolín, ocasionando por tanto la permanencia de agregados, partículas, cristalitas o grupos de láminas en el material compuesto. Entre estos factores se encuentran:

- a) La aplicación de fuerzas de cizalla insuficientes durante la preparación de los materiales compuestos para lograr las morfologías deseadas.
- b) La eliminación parcial de los disolventes empleados en la modificación orgánica del caolín, situados en las galerías laminares, durante la preparación del material.
- c) La elección del agente compatibilizador entre las láminas de caolín y el polímero, la etilendiamina. Esta diamina de cadena corta pudo haber sido responsable de mantener unidas las láminas adyacentes a través de interacciones entre éstas y sus dos grupos terminales amino, previniendo la separación y posterior exfoliación laminar, estando de acuerdo con lo publicado por otros investigadores [13]. Además, al tener una cadena pequeña el incremento del espaciado interlaminar en el relleno C-EDA pudo no haber sido suficiente para lograr la entrada del monómero de DGEBA.
- d) El exceso de moléculas de disolventes (DMSO, MeOH y/o EDA) en las galerías del derivado C-EDA provenientes del pre-tratamiento del caolín de partida, ya que éstas pueden haber impedido la entrada del monómero DGEBA, disminuir su libertad conformacional en el interior de las galerías, o impedir la formación de la red tridimensional una vez añadido el agente de curado, si es que el monómero epoxi hubiese logrado ocupar las galerías, de acuerdo a lo publicado en otros trabajos de investigación [13,14].
- e) Interacciones entre los grupos funcionales de las distintas moléculas de disolvente empleadas, como por ejemplo la desactivación de los grupos amino de la etilendiamina por la presencia de los grupos hidroxilo de la superficie del refuerzo debido a reacciones de protonación, lo que pudo haber disminuído notablemente el grado de interacción entre la superficie del refuerzo y la matriz.

Todos estos factores pudieron haber actuado por separado o de forma sinérgica, impidiendo la intercalación y/o deslaminación de las láminas del relleno en la matriz polimérica.

### **8.3.- Conclusiones**

- El estudio morfológico realizado confirma la importancia de emplear información complementaria obtenida mediante DRX y alguna técnica microscópica de alta resolución, como por ejemplo TEM, a fin de describir la dispersión real a nano-escala y la dispersión global de la arcilla en la matriz polimérica. Asimismo, se debe considerar que la difracción de rayos X brinda información referente a la relación entre las láminas de la arcilla en el polímero y no referente a la relación entre la arcilla y el polímero, propiamente dicha. Por tanto, el análisis mediante TEM es una herramienta poderosa en el análisis de éste tipo de materiales compuestos, ya que describe en forma cualitativa como están dispersas las láminas de silicato en la matriz polimérica.
- Las micrografías de SEM sugieren que el tratamiento aplicado al caolín para obtener el derivado C-EDA mejora la dispersión de refuerzo en la matriz polimérica, lográndose una distribución más homogénea del mismo. Además, las imágenes de SEM indican que el número de agregados disminuye al disminuir el porcentaje de refuerzo en la matriz polimérica.
- A partir de los resultados de SEM, DRX y TEM se puede concluir que el material compuesto de matriz epoxi relleno con 2% en peso de C-EDA presenta una morfología múltiple, que vá desde agregados micrométricos hasta láminas individuales de caolín.



## REFERENCIAS

- [1] L. Cabedo, E. Gimenez, J.M. Lagaron y col., *Polymer*, 45, 5233 (2004).
- [2] H.J. Lu, G.Z. Liang, X. Ma y col., *Polym Int*, 53, 1545 (2004).
- [3] A. Yasmin, J.L. Abot, I.M. Daniel, *Scripta Materialia*, 49, 81 (2003)
- [4] J. Liu, W.J. Boo, A. Clearfield y col., *Materials and Manufacturing Processes*, 20, 143 (2006).
- [5] J. González-Benito, *Colloid Inter. Sci*, 267, 326 (2003).
- [6] D. Olmos, J. González-Benito, J. Baselga y col., *Journal of adhesion science and technology*, 22, 1443 (2008).
- [7] W.J. Boo, L. Sun, J. Liu y col., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 45, 1459 (2007).
- [8] W.J. Boo, L.Y. Sun, A. Clearfield y col., *Composites Science and Technology*, 67, 262 (2007).
- [9] G. Das y N. Karak, *Progress in organic coatings*, 66, 59 (2009).
- [10] R. Peila, J.C. Seferis, T. Karaki y col., *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 96, 587 (2009).
- [11] T.J. Pinnavaia y G.W. Beall, *Polymer-Clay Nanocomposites*, Wiley: West Sussex, Inglaterra (2002).
- [12] Ch. Chen y T.B. Tolle, *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 42, 3981 (2004).
- [13] W.J. Boo, L. Sun, J. Liu y col., *J Phys Chem C*, 111, 10377 (2007).
- [14] H.J. Lu, G.Z. Liang, X. Ma y col., *Polym. Int*, 53, 1545 (2004).

**Capítulo IX. Caracterización Termo-mecano-dinámica y Termo-Dieléctrica de los materiales compuestos**



## **CAPÍTULO 9: CARACTERIZACIÓN TERMO-MECANO-DINÁMICA Y TERMO-DIELÉCTRICA DE LOS MATERIALES COMPUESTOS**

Son muchos los trabajos realizados en los que se busca una distribución laminar homogénea del relleno, es decir, una dispersión uniforme del relleno con un alto grado de intercalación y/o deslaminación (exfoliación) del mismo. Sin embargo, independientemente del grado de dispersión alcanzado y la estructura final de los materiales compuestos, todavía no se entienden bien sus implicaciones en la dinámica asociada al polímero que actúa como matriz y la relación de ésta con las propiedades finales del material compuesto. Por este motivo este trabajo intenta avanzar en este sentido, estudiando el efecto que produce la inserción de caolín modificado con etilendiamina (derivado C-EDA) en la dinámica macromolecular de un polímero termoestable de tipo epoxi.

En este estudio se evaluó el comportamiento termo-mecano-dinámico y dieléctrico de los materiales nanocompuestos Epoxi + C-EDA, analizado la influencia de la presencia del relleno así como de su cantidad relativa (tanto por ciento en peso) en el material. Para ello se estudió el polímero sin relleno y con 0,5%, 1% y 2% en peso del derivado C-EDA. Se emplearon como técnicas de caracterización el análisis termo-mecano-dinámico, DMTA, y la espectroscopía de relajación dieléctrica, DRS.

Se determinó la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , de estos materiales a partir del análisis termo-mecano-dinámico (DMTA) y la calorimetría diferencial de barrido (DSC) comparándose los resultados obtenidos a partir de ambas técnicas y discutiendo sus posibles diferencias. La calorimetría diferencial de barrido también se empleó para determinar la  $T_g$  de los materiales nanocompuestos rellenos con los mismos porcentajes del caolín de partida (sin haber sido sometido al pre-tratamiento del derivado C-EDA), a fin de compararlas con las de los materiales nanocompuestos rellenos con el caolín modificado [1].

## **9.1.- Parte experimental**

### **9.1.1. - Preparación de muestras**

#### **9.1.1.1.- Pre-tratamiento del caolín de partida**

El derivado C-EDA se preparó a partir de intercalaciones sucesivas de dimetilsulfóxido (derivado C-DMSO) y metanol (derivado C-MeOH) en las galerías del caolín de partida, tal como se describe en el apartado 5.1.1 del capítulo 5.

#### **9.1.1.2.- Preparación de los materiales compuestos**

El DGEBA previamente desgasificado se calentó a 50 °C unos 10 minutos, luego se añadió el relleno (derivado C-EDA o caolín de partida) empleando un 0,5%, 1% ó 2% en peso de relleno en la composición final de las mezclas reactivas (DGEBA + DAB + caolín). La mezcla DGEBA + relleno se mezcló mecánicamente con ayuda de un agitador magnético, a una temperatura de 50 °C durante 2 horas y luego la mezcla dentro de un vial se sumergió en un baño de ultrasonidos a temperatura ambiente durante 30 minutos. Las mezclas así obtenidas se desgasificaron a vacío durante 2 horas a 45 °C. A continuación se enfriaron a temperatura ambiente unos 20 minutos y se les añadió el agente de curado: 1,4 diaminobutano (DAB), en proporción estequiométrica respecto a los grupos reactivos epoxi del DGEBA. Los sistemas DGEBA + DAB + relleno se mezclaron alrededor de un minuto con espátula. A continuación las mezclas fueron curadas 2 horas a 60 °C y postcuradas 1,5 horas a 150 °C, a fin de lograr un curado completo de la matriz polimérica. En los casos en los que se estudió el sistema epoxi sin relleno, los materiales se prepararon siguiendo los mismos pasos, salvo la adición del relleno al DGEBA. La tabla 9.1 muestra un resumen de los sistemas analizados mediante DMTA, DRS y DSC.

### **9.1.2.- Equipos y parámetros experimentales**

#### **9.1.2.1.- Análisis termo-mecano-dinámico (DMTA)**

Las medidas de DMTA se llevaron a cabo en un equipo Perkin Elmer DMA7e en el modo de flexión en tres puntos. El análisis se realizó a frecuencia constante de 1 Hz variando la temperatura desde 35 a 170 °C con una velocidad de calentamiento de 2 °C/min. Las condiciones instrumentales fueron 60 mN de fuerza estática, 40 mN de fuerza dinámica, empleándose como gas de purga Helio (caudal 40 mL/min). Se emplearon probetas de 24 mm de largo, 3 mm de ancho y 1 mm de espesor.

Tabla 9.1.- Tipos de relleno empleados y las mezclas reactivas que generaron los materiales estudiados mediante DMTA, DRS y DSC.

Matriz	Refuerzo	% Refuerzo	Código	Técnicas
DGEBA-DAB	C-EDA	0	DGEBA+DAB	DMTA DRS DSC
		0,5	DGEBA+DAB+C-EDA, 0,5%	
		1	DGBEA+DAB+C-EDA, 1%	
		2	DGEBA+DAB+C-EDA, 2%	
DGEBA-DAB	Caolín	0	DGEBA+DAB	DSC
		0,5	DGEBA+DAB+Caolín, 0,5%	
		1	DGBEA+DAB+Caolín, 1%	
		2	DGEBA+DAB+Caolín, 2%	

La preparación de las probetas para las medidas de DMTA se llevó a cabo en un molde de varias piezas, que consta de dos vidrios separados por un molde interior de teflón. Este sistema se coloca entre dos marcos de silicona y otros dos marcos de acero, superpuestos a los anteriores, como se observa en la figura 9.1 (a). Antes de montar el molde se pasan varias capas de un desmoldeante comercial a los dos vidrios que estarán en contacto con el material. El molde ya montado, que se ajusta mediante varios tornillos, se muestra en la figura 9.1 (b). Una vez montado el molde, con la ayuda de una jeringuilla las mezclas reactivas se inyectan a través de un orificio existente en el vidrio superior (figura 9.1 (a)), fluyen hacia el interior y adquieren la forma del molde interior de teflón, el cual está formado por varias láminas de teflón que se cortan para dar la forma a las probetas (en este caso rectangular) y se pegan entre sí para alcanzar el espesor deseado. Una vez que se llena con la mezcla reactiva el molde interior de teflón, se sella el orificio por donde se inyectó la mezcla con grasa de vacío y se procede al curado y postcurado de la misma. Finalmente, la muestra sólida resultante de estos tratamientos térmicos se corta longitudinalmente para obtener las probetas que serán caracterizadas mediante DMTA, tal como se muestra en la figura 9.1 (c).

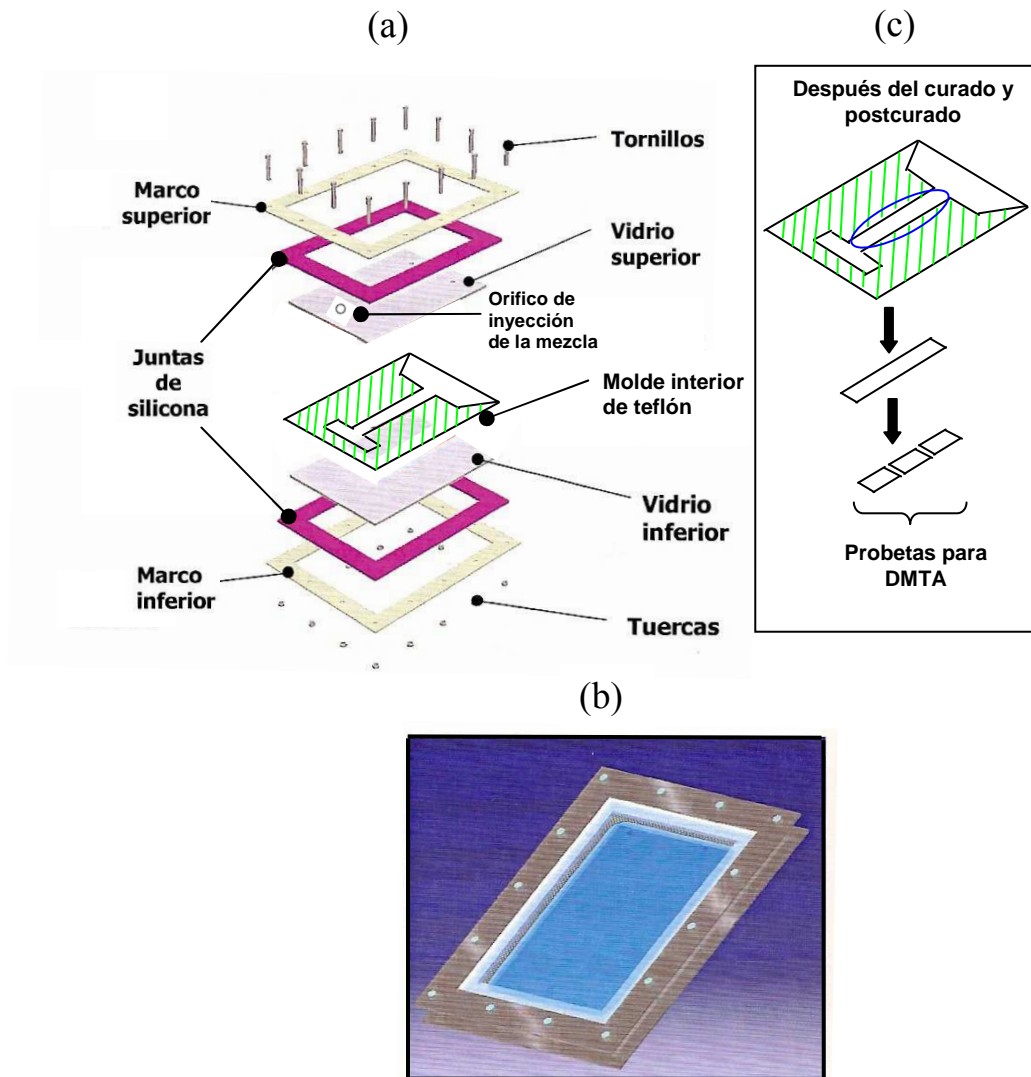


Figura 9.1.- (a) Montaje experimental empleado para la preparación de las probetas de DMTA, (b) Molde ya montado, (c) Preparación de las probetas a partir de la muestra obtenida luego de los tratamientos de curado y postcurado.

#### 9.1.2.2.- Espectroscopía de relajación dieléctrica (DRS)

Las medidas de relajación dieléctrica se llevaron a cabo en un equipo Alpha de Novocontrol, empleando un sistema criogénico de control de temperaturas Novocool. Se realizaron ensayos en función de la frecuencia, desde 0,1 Hz hasta 10 MHz a temperatura constante, reproduciendo los experimentos a distintas temperaturas, desde -50 a 120 °C. Se emplearon probetas circulares con un diámetro de 30 mm y menos de 1 mm de espesor. Las probetas se prepararon con el mismo sistema empleado para preparar las probetas de DMTA, con la diferencia de que el molde interior de teflón (figura 9.2) tiene la forma adecuada para obtener las probetas de DRS con las

dimensiones mencionadas. La figura 9.2 muestra la forma del molde interior de teflón, a partir del cual se obtuvieron las probetas para los análisis de DRS, cortando del material sólido que se obtiene tras someter las mezclas reactivas a los ciclos de curado. El ciclo de curado elegido fue el mismo que en el caso de las probetas de DMTA.

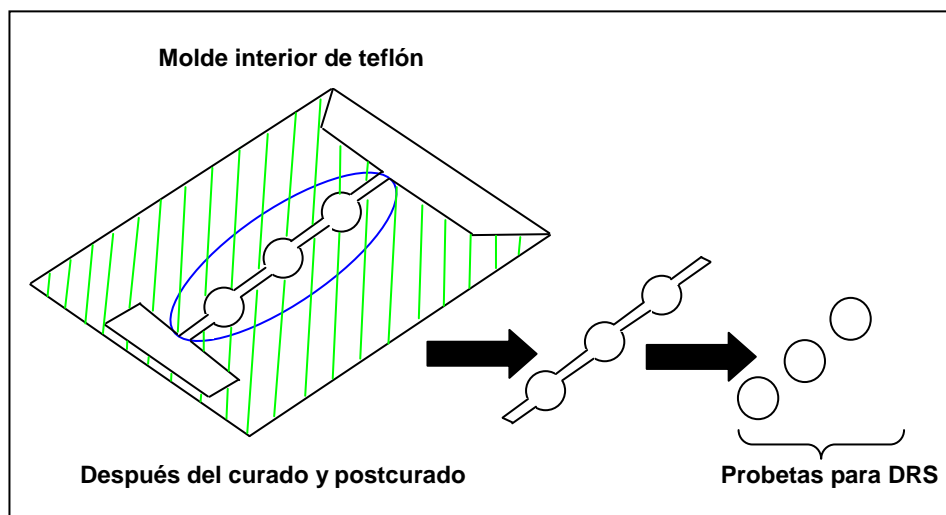


Figura 9.2.- Preparación de las probetas para DRS a partir de la muestra obtenida luego de los tratamientos de curado y postcurado en los moldes interiores de teflón.

### 9.1.2.3.- Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Las medidas de DSC se llevaron a cabo en un equipo Mettler Toledo 822e, en atmósfera de nitrógeno. Para cada ensayo se pesaron aproximadamente 10 mg de los materiales previamente curados y postcurados y se colocaron en cápsulas de aluminio que posteriormente se sellaron con tapas del mismo material. Como referencia se empleó otra cápsula vacía, también sellada. En ambas tapas se hicieron unos pequeños orificios con el fin de evitar sobrepresiones durante los ensayos. Las cápsulas se colocaron en las células de la muestra y la referencia del equipo, respectivamente, y después de introducir los parámetros del ensayo se procedió a la medida del flujo de calor en función de la temperatura.

Los valores de las temperatura de transición vítrea de los distintos materiales se determinaron a partir del punto de inflexión de las curvas de DSC obtenidas dinámicamente en el segundo barrido de calentamiento del ciclo: 35-180 °C (2 °C/min),



180-35 °C (40 °C/min), 35 °C (5min) y 35-180 °C (2 °C/min), a fin de asegurar la misma historia térmica de todas las muestras estudiadas.

## 9.2.- Resultados y discusión

### 9.2.1.- Caracterización del comportamiento termo-mecano-dinámico de los materiales compuestos mediante DMTA y determinación de la Tg mediante DSC

La figura 9.3 presenta la evolución del módulo de pérdidas (figura 9.3 (a)), un detalle de la evolución del módulo de almacenamiento (figura 9.3 (b)) y la evolución del factor de pérdidas (figura 9.3 (c)), en función de la temperatura, de los materiales compuestos de matriz epoxi rellenos con 0%, 0,5%, 1% y 2% en peso del relleno C-EDA.

A partir de las curvas de la figura 9.3 (b) se estimaron de cada uno de los materiales compuestos los módulos en las regiones vítrea y gomosa de la matriz epoxi. Para determinar la temperatura de transición vítrea, Tg, se aplicaron dos criterios: i) temperatura a la cual los materiales presentan su máximo en el módulo de pérdidas (E'') y ii) temperatura a la cual el factor de pérdidas (tan δ) es máximo.

En la tabla 9.2 se muestran los valores de la Tg y del módulo en la región vítrea y gomosa correspondientes a la matriz epoxi rellena con 0%, 0,5%, 1% y 2% en peso de C-EDA. Asimismo, se indican la altura y la anchura a media altura del factor de pérdidas (tanδ) de estos materiales. Se pueden observar ligeras variaciones en los valores del módulo de almacenamiento E' (MPa). En la región gomosa (T > Tg) se puede apreciar un pequeño aumento en el valor del módulo gomoso (E'rub) para porcentajes de caolín correspondientes al 0,5% y 1% en peso, y una ligera disminución del mismo para el material con 2% en peso de relleno. Esta tendencia podría explicarse considerando dos efectos: en primer lugar un posible efecto plastificador al añadir el refuerzo C-EDA sobre la matriz epoxídica, que de acuerdo a los resultados del capítulo 7, podría explicarse a partir de la consideración de una variación estequiométrica de la mezcla DGEBA-amina por desactivación de las aminas al interaccionar con los -OH superficiales del caolín. La densidad relativa de entrecruzamiento, que se maximiza en condiciones estequiométricas, guarda relación con el módulo de almacenamiento por encima de la Tg del material [2], por lo tanto, una pérdida estequiométrica afectará el módulo de almacenamiento en la región gomosa del material. Este efecto es mayor al aumentar el porcentaje de relleno en la matriz y se reflejaría en el material con 2% en

peso de C-EDA, cuyo módulo disminuye ligeramente ( $\approx 4\%$ ) respecto al módulo de la matriz sin relleno, lo cual indicaría un grado de entrecruzamiento menor en este material compuesto.

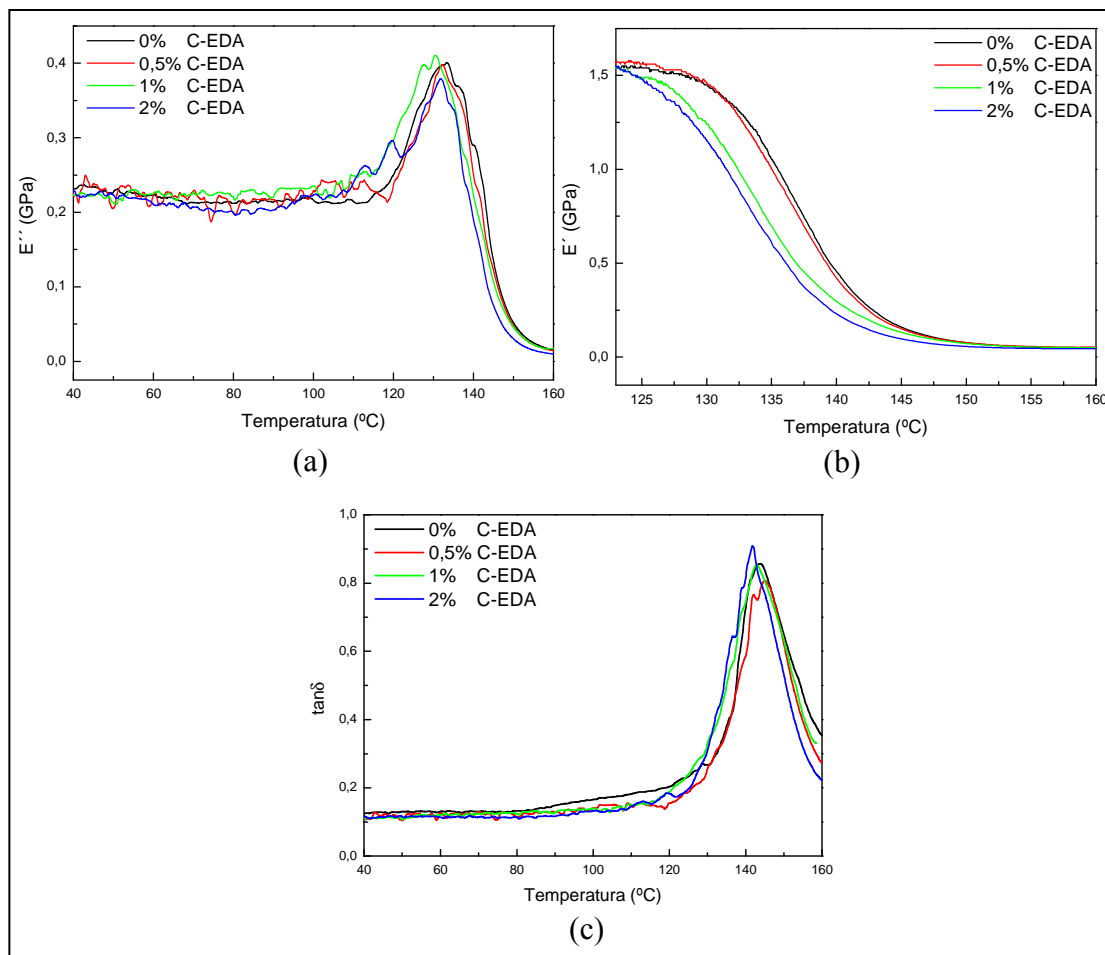


Figura 9.3.- Evolución en función de la temperatura de: (a) el módulo de pérdidas, (b) el módulo de almacenamiento (detalle) y (c) el factor de pérdidas, de la resina epoxi sin relleno (negro), con 0,5% (rojo); 1% (verde) y 2% en peso (azul) de C-EDA.

Tal como se observa en la tabla 9.2, en principio no se encuentran diferencias significativas entre las temperaturas de transición vítrea del termoestable epoxi sin relleno y con 0,5%, 1% y 2% en peso de C-EDA.

Por otra parte, la figura 9.3 (b) muestra que el módulo de almacenamiento disminuye al incrementar el porcentaje de C-EDA añadido a la matriz epoxídica, al menos, en el intervalo de temperaturas en el cual se observa el descenso brusco del módulo. Este comportamiento está de acuerdo con un efecto plastificador del relleno sobre la matriz

epoxídica probablemente debido a que al aumentar el porcentaje de relleno disminuye la conversión máxima de grupos epoxi. Este último argumento se debe tomar con mucha precaución pues las cantidades añadidas de relleno en este caso no son muy altas (2% o menores) y ya, en el capítulo 7, se observó que para porcentajes superiores del 10% las diferencias en conversión no eran significativas.

Tabla 9.2.-Temperaturas de transición vítrea,  $T_g$  (°C), determinadas a partir del máximo del factor de pérdidas ( $\tan\delta$ ) y del máximo del módulo de pérdidas,  $E''$ , módulos de almacenamiento,  $E'$  (MPa), en la región de comportamiento vítreo y gomoso, altura y anchura a media altura de  $\tan\delta$ , obtenidos a partir de los resultados de DMTA.

C-EDA (%)	$T_g$ (°C)		$E'$ (MPa)		Altura $\tan\delta$	Anchura a media altura de $\tan\delta$ (°C)
	DMTA (Máx. $\tan\delta$ )	DMTA (Máx. $E''$ )	Vítreo (35°C)	Gomoso (158°C)		
0	144	132	1890	47	0,86	18
0,5	145	132	2040	52	0,81	18
1,0	143	130	2050	50	0,85	14
2,0	142	132	2010	45	0,92	15

Se debe considerar un segundo efecto relacionado con la estructura final de los materiales compuestos. Los resultados de la caracterización morfológica de los materiales compuestos, expuestos en el capítulo 8, indican que a menor porcentaje de relleno en la matriz se forman menos agregados y existe una distribución más homogénea del relleno. En otros trabajos de investigación se ha publicado que en materiales compuestos parcial o totalmente exfoliados, cantidades mayores de relleno promueven la formación de agregados [3,4] y que la composición del material compuesto influye en el grado de exfoliación [5,6]. Por estos motivos se podría pensar que el grado de intercalación y/o exfoliación del relleno en la matriz polimérica es mayor al disminuir el porcentaje de relleno en la matriz, afectando ello de forma positiva al módulo de los materiales compuestos.

Ambos efectos parecen estar actuando también sobre: (a) el módulo en la región vítrea ( $T < T_g$ ); (b) la  $T_g$  y (c) la altura del factor de pérdidas ( $\tan\delta$ ) de los materiales estudiados. En la tabla 9.2 se observa que el módulo en la región vítrea de todos los

materiales compuestos es mayor que el de la matriz polimérica; sin embargo, el aumento de éste es menor en el material con 2% en peso de C-EDA. Por otra parte, si bien no se observaron diferencias significativas en las Tgs de los materiales estudiados, es evidente, según la tabla 9.2, que las temperaturas de transición vítrea obtenidas a partir del máximo de la  $\tan\delta$ , siguen la misma tendencia que la del módulo gomoso, observándose un ligero aumento de la Tg en el material con 0,5% en peso de C-EDA y un descenso de la misma en los materiales con 1 y 2% en peso de C-EDA. Finalmente, si observamos la columna correspondiente a la altura del factor de pérdidas de la tabla 9.2 se aprecia que la altura del factor de pérdidas del material compuesto con 0,5% en peso de C-EDA es ligeramente menor que la altura en la matriz, lo que reflejaría una distribución más ancha asociada a las relajaciones térmicas sufridas por el polímero. En el material con 1% en peso de C-EDA la altura es similar a la de la resina epoxi y en el material con 2% en peso de C-EDA la altura es mayor y la anchura menor, lo que implicaría una distribución más estrecha asociada a las relajaciones del polímero. Este resultado puede explicarse si se considera que la movilidad de las cadenas es más homogénea. Por otro lado, estos resultados suelen estar asociados a sistemas con mayor movilidad o disminución de la rigidez de la matriz [7].

En general, si se consideran las pequeñas diferencias observadas en los módulos, las Tgs obtenidas a partir de la temperatura a la cual el factor de pérdidas ( $\tan \delta$ ) es máximo, y la altura de  $\tan\delta$  de los distintos materiales, los resultados sugieren que el material con 0,5% de C-EDA es más rígido en términos de su movilidad macromolecular frente a la resina epoxi sin refuerzo y los materiales con 1% y 2% en peso de relleno.

Sin embargo, se debe considerar que las diferencias observadas en todos los parámetros son pequeñas y además las Tgs de los materiales compuestos reflejan a priori que para estos porcentajes el efecto plastificador del relleno sobre la matriz epoxídica parece no ser muy importante. Por ello, podría concluirse que las diferencias mencionadas son tan pequeñas que prácticamente no son significativas.

Con objeto de tener más claras las variaciones observadas respecto al termoestable epoxi sin relleno de los parámetros recogidos en la tabla 9.2, la tabla 9.3 muestra el

aumento del módulo de almacenamiento, en tanto por ciento, tanto en la región vítrea como en la gomosa.

Tabla 9.3.- Aumento en tanto por ciento del módulo de almacenamiento en sus estados vítreo (medido a 35 °C) y gomoso (medido a 158 °C) de los materiales compuestos de matriz epoxi rellenos con 0,5%; 1% y 2% de C-EDA.

% C-EDA	Aumento del módulo vítreo (a 35 °C) en %	Aumento del módulo gomoso (a 158 °C) en %
0,5	7,9%	10,6%
1	8,5%	6,3%
2	6,3%	-4,2%

Como indica la tabla anterior, en todos los materiales compuestos se observa un aumento del módulo de almacenamiento en la región vítrea respecto al material sin relleno, mientras que el módulo de almacenamiento en la región gomosa, por encima de la  $T_g$  aumenta sólo en los materiales rellenos con 0,5% y 1% en peso de C-EDA, y en el material con 2% en peso de C-EDA el módulo disminuye aproximadamente un 4% respecto al módulo de la resina epoxi. Además, en función del porcentaje de relleno, se observa que el módulo en la región gomosa disminuye al aumentar la cantidad de caolín de 0,5% a 2% en peso. Este resultado, podría explicarse si tenemos en cuenta una menor reticulación al aumentar el porcentaje de caolín al afectar la presencia del relleno a la estequiometría inicial de la mezcla reactiva. Por otra parte, se aprecia que en el material relleno con 0,5% en peso de C-EDA el aumento de módulo en estado gomoso es mayor respecto a su aumento en estado vítreo. En el material con 1% en peso de relleno sucede lo contrario, es decir, el aumento del módulo vítreo es mayor que el del módulo gomoso y en el material con 2% en peso de C-EDA se observa una disminución del módulo gomoso respecto al material sin relleno. En trabajos anteriores referentes a materiales nanocompuestos de matriz epoxídica rellenos con nanoláminas de arcilla se observó que el aumento del módulo gomoso ( $E'_{rub}$ ) es mucho mayor al aumento del módulo vítreo ( $E'_{glass}$ ), respecto a la matriz sin relleno [8-11]. Los resultados de estos trabajos están de acuerdo a la regla de las mezclas según la siguiente explicación:

Consideremos las ecuaciones 9.1 y 9.2, empleadas para calcular los límites superior e inferior del módulo elástico de acuerdo a la regla de las mezclas:

Límite superior:

$$E_{MC} = V_c E_c + V_m E_m \quad (9.1)$$

Límite inferior:

$$E_{MC} = \frac{E_m E_c}{E_m V_c + E_c V_m} \quad (9.2)$$

donde,  $E_{MC}$  es el módulo del material compuesto,  $V_c$  y  $V_m$ , las fracciones en volumen del caolín y de la matriz, respectivamente y  $E_c$  y  $E_m$ , los módulos del caolín y de la matriz. En los estados vítreo y gomoso, los factores  $V_c$ ,  $E_c$  y  $V_m$  no cambiarán, mientras que el valor del módulo de la matriz,  $E_m$ , será mucho menor en estado gomoso, que en estado vítreo.

De forma ilustrativa, se pueden calcular ambos límites del módulo en sus estados vítreo y gomoso, para el material con 2% en peso de C-EDA. En este caso, los valores de  $V_c$  y  $V_m$ , serían 0,009 y 0,991, respectivamente. Como valor de  $E_c$  podemos tomar 20 GPa [12] y como valores de  $E_m$  en los estados vítreo y gomoso, los indicados en la tabla 9.2, que son 1890 y 47 MPa, respectivamente. Este descenso del módulo entre los estados vítreo y gomoso, que corresponde a un 98%, coincide con los resultados publicados por otros autores, que estudiaron sistemas similares a los del presente trabajo de investigación [8,9]. En la tabla 9.4 se observan los valores de los límites superior e inferior para el material con 2% en peso de C-EDA, calculados mediante las ecuaciones 9.1 y 9.2.

Considerando los límites de la tabla anterior, se observa que en estado vítreo el aumento del módulo estaría entre 0,8 y 9 % y en estado gomoso entre 0,9 y 386 %. Por lo tanto se comprueba que en este tipo de materiales compuestos, el aumento del módulo debido al efecto reforzante del relleno podría llegar a ser mayor en estado gomoso. Sin embargo, en los trabajos de otros autores que también estudiaron materiales

nanocompuestos de matriz polimérica se observó un mayor aumento del módulo de almacenamiento en estado vítreo respecto al estado gomoso [13].

Tabla 9.4.- Límites superior e inferior del módulo de almacenamiento en sus estados vítreo y gomoso para el material compuesto relleno con 2% en peso de C-EDA, calculados a partir de las ecuaciones 9.1 y 9.2.

Resina epoxi con 2% de C-EDA	Límite superior $E_M$ (MPa)	Límite inferior $E_M$ (MPa)	Experimental $E_M$ (MPa)
Estado Vítreo	2054,8	1905,7	2010
Estado gomoso	228,6	47,4	45

Por otro lado, se determinó mediante DSC la  $T_g$  de la resina epoxi rellena con 0%, 0,5%, 1% y 2% en peso del derivado C-EDA y del caolín de partida, como referencia. En las tablas 9.5 y 9.6 se pueden ver los resultados de estas medidas. En la tabla 9.5 se indican las temperaturas de transición vítrea de los materiales preparados de acuerdo al procedimiento estándar, habiéndose empleado como relleno C-EDA.

Tabla 9.5.- Temperaturas de transición vítrea,  $T_g$ , (°C) de los materiales compuestos de matriz epoxi rellena con 0%; 0,5%; 1% y 2% en peso del derivado C-EDA, obtenidas mediante DSC en los materiales preparados mediante el procedimiento estándar.

% de relleno	$T_g$ s (°C)
0	122
0,5	124
1	122
2	123

Los resultados de la tabla 9.5 corresponden a las mismas muestras que se midieron mediante DMTA. Como se observa, no existen diferencias significativas entre las temperaturas de transición vítrea de los materiales rellenos hasta con un 2% en peso de

C-EDA. Este resultado está de acuerdo al obtenido mediante DMTA ya que mediante esta técnica las diferencias observadas entre los valores de  $T_g$  obtenidos en los distintos materiales tampoco presentaron diferencias significativas. Sin embargo, no deja de llamar la atención que en este caso también se observa que la  $T_g$  de material relleno con 0,5% en peso de C-EDA aumenta respecto a la  $T_g$  de la matriz sin relleno, como en el caso de las  $T_g$ s obtenidas mediante DMTA, considerando como la  $T_g$  de estos materiales la temperatura a la cual el factor de pérdidas,  $\tan\delta$ , es máximo.

Por otro lado, en los materiales cuyas  $T_g$ s se reflejan en la tabla 9.6, las mezclas reactivas se dejaron a temperatura ambiente durante veinte minutos antes de proceder a su curado. La columna A muestra las  $T_g$ s de los materiales compuestos rellenos con C-EDA y la columna B las  $T_g$ s de los materiales compuestos rellenos con caolín sin modificar.

En primer término si se comparan los valores de las temperaturas de transición vítrea de la tabla 9.5 y de la columna A de la tabla 9.6, que corresponden a los materiales compuestos rellenos con C-EDA, se observa que no existen diferencias significativas entre éstos. Ello nos lleva a concluir que la preparación de las muestras en estos casos no influye de forma significativa en el grado de entrecruzamiento de estos materiales, y que desde este punto de vista, cualquiera de los métodos empleados sería válido para preparar los materiales compuestos.

Asimismo, los valores que se indican en la columna A de la tabla 9.6 muestran nuevamente que a pesar de no existir diferencias importantes en la  $T_g$  de los distintos materiales, el material relleno con 0,5% de C-EDA presenta la mayor  $T_g$ , respecto a la matriz con 0%, 1% y 2% en peso de C-EDA.

Los valores de la columna B de la tabla 9.6, que reflejan las  $T_g$ s de los materiales rellenos con distintos porcentajes de caolín sin modificar, parecen confirmar que solo existen variaciones mínimas entre las  $T_g$ s de los materiales estudiados y sugieren que el caolín en estos porcentajes no afecta a la movilidad de las cadenas poliméricas. Por otra parte, si comparamos estos valores con los de la columna A, que muestran las  $T_g$ s de estos materiales rellenos con C-EDA, tampoco se observan diferencias importantes, lo que sugeriría que la dinámica de las cadenas de la matriz polimérica no varía de forma



significativa, empleando como relleno el caolín de partida o el derivado C-EDA, al menos para los porcentajes empleados en este estudio. Sin embargo, parece ser que los valores de Tgs de los materiales con caolín (columna B) son ligerísimamente inferiores a los obtenidos para el otro sistema. Si bien estos resultados se encuentran dentro del error experimental, podrían apuntar al efecto que tiene la naturaleza superficial del refuerzo en la reacción de entrecruzamiento del sistema polimérico. Tal como se explicó en el capítulo 7, las partículas de caolín sin modificar deben poseer más grupos hidroxilo capaces de desactivar más aminas, reduciendo por tanto la conversión de grupos epoxi, lo que se traduce en un menor grado de reticulación.

Tabla 9.6.- Temperaturas de transición vítrea, Tgs, (°C) de los materiales compuestos de matriz epoxi rellena con 0%; 0,5%; 1% y 2% en peso de los derivados C-EDA (columna A) y caolín sin modificar (columna B), cuyas mezclas reactivas se dejaron a temperatura ambiente durante 20 minutos antes de su curado, obtenidas por DSC.

% de relleno	Tg (°C)	
	A (material compuesto relleno con C-EDA)	B (material compuesto relleno con caolín)
0	121	121
0,5	124	121
1	123	122
2	123	120

Se debe considerar que las técnicas de DSC y DMTA miden cambios en distintas propiedades físicas del material. Mientras el DSC mide cambios en la capacidad calorífica, el DMTA mide cambios en las propiedades viscoelásticas de los materiales. Como era de esperar los valores de Tg obtenidos mediante DSC son menores que los obtenidos mediante DMTA [14]. Esta diferencia se explica si se considera cómo la relajación estructural del material responde a los estímulos térmicos y mecánicos. Mientras que el DMTA aplica una tensión mecánica además de ciclos de calentamiento, en el DSC sólo se aplica energía térmica a una velocidad de calentamiento similar [15].

Es por ello, que las temperaturas de transición vítrea obtenidas a partir de ambas técnicas de caracterización se compararon sólo con el objetivo de verificar algunas tendencias en los valores de las Tgs de los distintos materiales en función del porcentaje de relleno añadido a la matriz polimérica. En el presente trabajo los valores que se indican en la tabla 9.6 se considerarán las temperaturas de transición vítrea de los materiales compuestos de matriz epoxi rellenos con el derivado C-EDA y el caolín sin modificar.

Los resultados de DMTA reflejaron un posible efecto plastificador del relleno C-EDA sobre la matriz epoxi. Este resultado estaría de acuerdo con los resultados del capítulo 7 de este trabajo de investigación que mostraron que la presencia de un 10% en peso de relleno en la matriz epoxi no permite un curado completo del material debido a una pérdida de estequiometría de la mezcla DGEBA-amina. Este fenómeno debería reflejarse en la Tg de estos materiales, ya que un mayor número de uniones químicas entre las cadenas (grado de entrecruzamiento) restringe su movimiento y disminuye el volumen libre, aumentando la Tg del material [14]. Sin embargo, parece ser que éste efecto todavía no es significativo en los materiales compuestos rellenos con porcentajes en peso de hasta un 2%, ya que no se observaron diferencias significativas entre sus Tgs respecto a la de la matriz sin relleno.

Algunos investigadores desarrollaron un nuevo modelo termodinámico molecular para predecir la Tg de materiales nanocompuestos basados en matrices poliméricas rellenas con nanopartículas [16], el cual daba resultados que estaban bastante de acuerdo con los datos experimentales. En su trabajo se publicó que la Tg de estos materiales dependía sobre todo de la intensidad de las interacciones específicas entre el polímero y las nanopartículas. Considerando éste y otros trabajos experimentales [17], se podría deducir que la falta de diferencias significativas entre la Tg de la matriz polimérica epoxi y de los materiales compuestos Epoxi + C-EDA sugiere que no existen suficientes interacciones atractivas entre las superficies laminares y la matriz epoxídica. Ello puede deberse a la remoción parcial de las moléculas de EDA de las galerías de la arcilla y/o a la desactivación de sus grupos funcionales amino antes del mezclado con el sistema epoxi, ocasionando la disminución de la compatibilidad entre el relleno laminar y el polímero.

### 9.2.2.- Caracterización del comportamiento dieléctrico de los materiales compuestos mediante DRS

Se estudió la evolución de la constante ( $\epsilon'$ ), las pérdidas ( $\epsilon''$ ) y la tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ) dieléctricas en función de la frecuencia, a varias temperaturas, de los materiales compuestos de matriz epoxi rellenos con 0%; 0,5%; 1% y 2% en peso de C-EDA. Asimismo, los resultados dieléctricos se expresaron en términos del módulo dieléctrico complejo,  $M^*$  y se analizó la evolución de sus componentes, real,  $M'$ , e imaginaria,  $M''$ , en función del porcentaje de refuerzo C-EDA añadido a la matriz polimérica.

**a) Efecto de la frecuencia.-** A modo de ejemplo, en la figura 9.4 se muestra el efecto de la frecuencia para el sistema epoxi sin refuerzo. La figura 9.4 (a) muestra la evolución de la constante dieléctrica,  $\epsilon'$ , mientras que la figura 9.4 (b) muestra la evolución de las pérdidas dieléctricas,  $\epsilon''$ , y de la tangente de pérdidas,  $\tan \delta$ , en función de la frecuencia, a 0 °C, para este sistema.

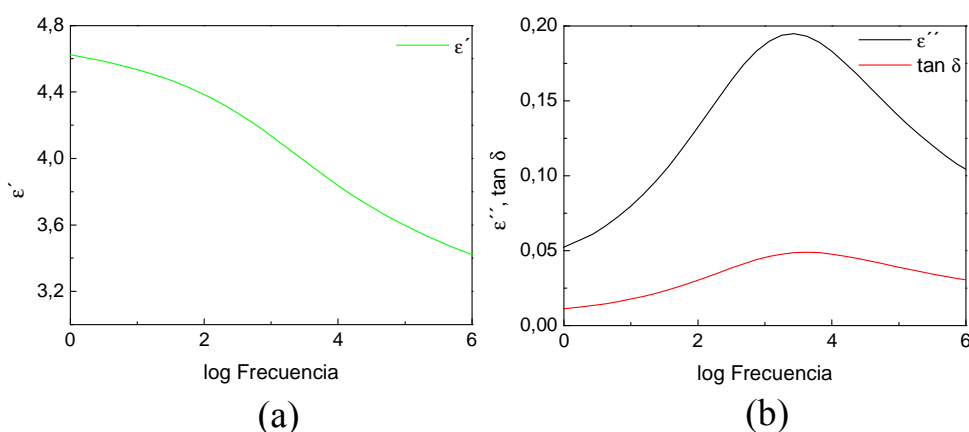


Figura 9.4.- (a) Evolución de la constante dieléctrica ( $\epsilon'$ ); (b) evolución de las pérdidas dieléctricas ( $\epsilon''$ ) y de la tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ) en función de la frecuencia, a 0 °C, del termoestable epoxi sin relleno.

En la figura 9.4 (a) se observa una disminución brusca de  $\epsilon'$  al aumentar la frecuencia, en el mismo intervalo de frecuencias en el que se aprecia el máximo de  $\epsilon''$  (figura 9.4 (b)). Ambas características reflejan la aparición de un proceso de relajación típico de este tipo de materiales pues coincide con datos publicados por otros investigadores que estudiaron las propiedades dieléctricas de materiales nanocompuestos y microcompuestos de matriz epoxi [18]. En un sistema epoxi típico basado en una resina

epoxi endurecida con una amina, como en el caso del presente trabajo de investigación, la constante dieléctrica,  $\epsilon'$ , de la resina epoxi está determinada por el número de dipolos orientables presentes en el sistema y su capacidad para orientarse al aplicarse un campo eléctrico. En la figura 9.4 (a) y (b) se puede apreciar la evolución de  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$  en función de la frecuencia, descrita a continuación: cuando el voltaje se aplica a bajas frecuencias, todos los dipolos que se encuentran libres en la cadena epoxídica pueden orientarse cada vez que cambia la polaridad, lo que se refleja en un valor alto de  $\epsilon'$ . Al aumentar la frecuencia de aplicación del campo eléctrico, grupos dipolares más grandes tienen dificultades para orientarse pues necesitan más tiempo, lo que se refleja en un descenso de  $\epsilon'$  y un aumento de  $\epsilon''$ . Cuando la frecuencia es suficientemente alta, la mayoría de los dipolos no tienen tiempo de reorientarse y la constante dieléctrica sufre una caída brusca lo que se traduce en la aparición de un máximo en el valor de la constante de pérdidas y en la tangente de pérdidas [18].

La figura 9.4 (b) también muestra la evolución de la tangente de pérdidas ( $\tan\delta$ ), parámetro que relaciona  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$  y que fue definido mediante la ecuación 2.21 del capítulo 2. La tangente de pérdidas brinda información referente a la velocidad a la que se produce la relajación dieléctrica de un determinado tipo de grupos funcionales, es decir, nos muestra una distribución de velocidades de relajación, cuya anchura dependerá de las diferencias en los microentornos de los grupos que se relajan y de las restricciones impuestas por su entorno a escala microscópica. En la figura 9.4 (b) se puede observar que la evolución de  $\tan\delta$  es muy similar a la de  $\epsilon''$ , cuyo máximo se asocia asimismo a la presencia de una relajación dieléctrica en el sistema estudiado. En los materiales compuestos de matriz epoxi reforzados con 0,5%; 1% y 2% en peso de C-EDA se observó una evolución de  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  y  $\tan\delta$ , en función de la frecuencia, similar a la descrita para la resina epoxi sin refuerzo.

**b) Efecto de la temperatura.-** En las figuras 9.5 (a), (b) y (c) se muestra la evolución de las constantes dieléctricas ( $\epsilon'$ ), de las pérdidas dieléctricas ( $\epsilon''$ ) y de la tangente de pérdidas ( $\tan\delta$ ), respectivamente, en función de la frecuencia, de la resina epoxi sin refuerzo, a distintas temperaturas comprendidas entre -50 y 120 °C.

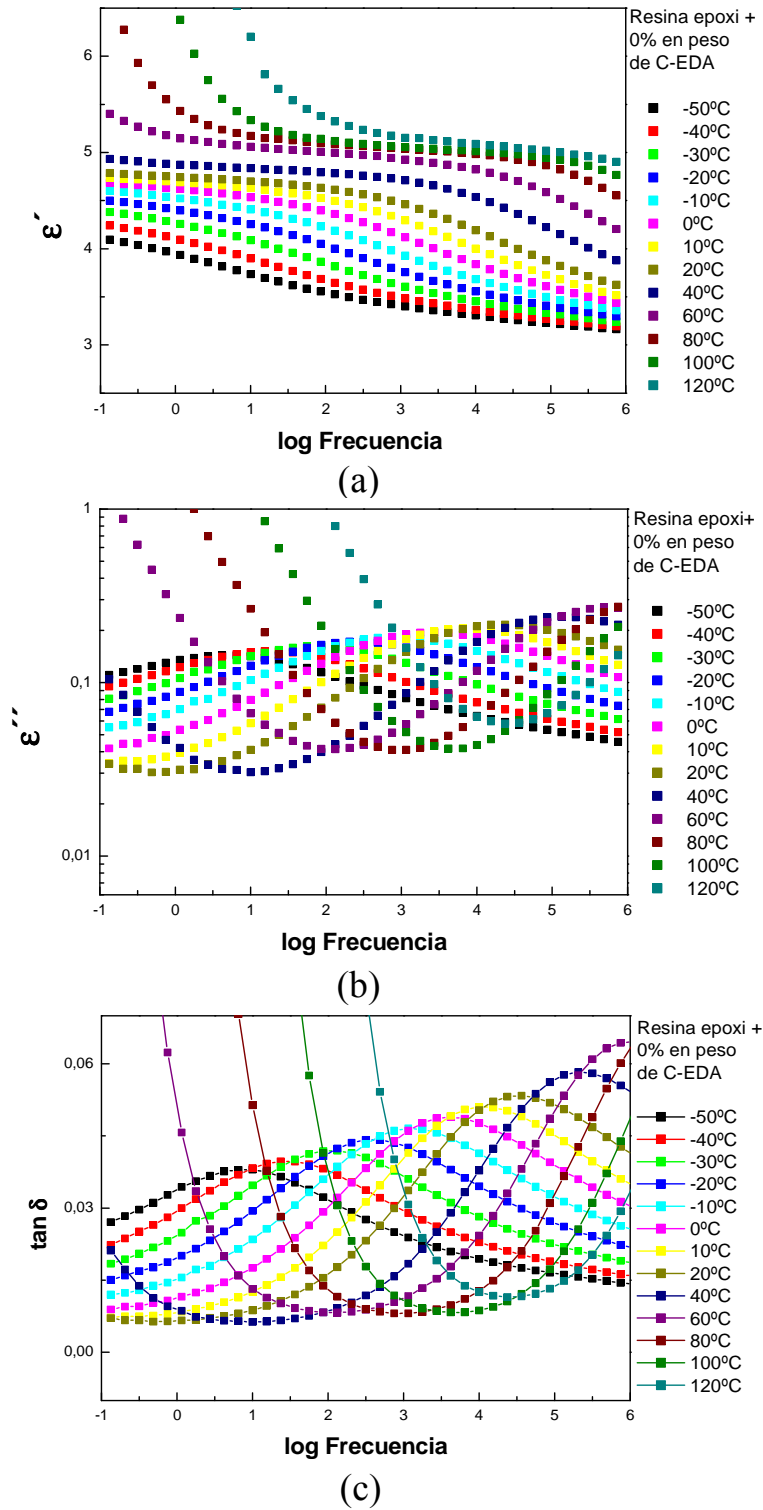


Figura 9.5.- (a) Evolución de la constante dieléctrica ( $\epsilon'$ ), (b) de la pérdida dieléctrica ( $\epsilon''$ ) y (c) de la tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ), de la resina epoxi sin refuerzo, en función de la frecuencia, a temperaturas comprendidas entre -50 y 120 °C.

En la figura 9.5 (a) se observa una disminución de  $\epsilon'$  al aumentar la frecuencia, característica que se repite a todas las temperaturas estudiadas y que fue explicada anteriormente. Asimismo, se observa un aumento de  $\epsilon'$  al aumentar la temperatura, alcanzándose valores elevados de  $\epsilon'$  a bajas frecuencias y a elevadas temperaturas. Lo que sucede es que a temperaturas cercanas a la temperatura de transición vítrea (en estos materiales la  $T_g$  se encuentra alrededor de los 120 °C), la movilidad de los dipolos es mayor que a menores temperaturas y ello se refleja en una permitividad del material mucho mayor [19]. Este efecto se observa primero a bajas frecuencias [20], tal como muestra la figura 9.5 (a).

En las figura 9.5 (b) y (c) se puede apreciar que tanto  $\epsilon''$  como  $\tan \delta$  también alcanzan valores elevados a bajas frecuencias y altas temperaturas. La evolución de estos parámetros hacia valores elevados en aquellas condiciones es debida a efectos de conductividad eléctrica, que se produce a temperaturas lo suficientemente elevadas y que se asocia a fenómenos de relajación iónica en estos sistemas [21].

Por otra parte, la figura 9.5 (b) muestra que los máximos observados en  $\epsilon''$  se desplazan hacia mayores frecuencias al aumentar la temperatura, hasta no ser visibles en el rango de frecuencias estudiado a partir de los 80 °C. Estos máximos, coinciden con los descensos bruscos de  $\epsilon'$ , que se muestran en la figura 9.5 (a) y ambas características indican la presencia de una relajación en el sistema. I. Mondragón y col. [22] han publicado que a temperaturas cercanas o menores a la  $T_g$  (temperaturas similares a las utilizadas en el presente estudio), en materiales de matrices epoxi, aparece la relajación secundaria  $\beta$  de la resina epoxi, y que a temperatura constante, ésta se observa a frecuencias mayores que la asociada a la relajación principal  $\alpha$ , tal como se verá mas adelante. Por otro lado, G. Kortaberria y col. [23] analizaron la evolución de  $\epsilon''$  en función de la frecuencia, en una resina epoxi y observaron la aparición de la relajación  $\beta$  en intervalos de frecuencias muy similares a los observados en la resina epoxi de este trabajo, a distintas temperaturas, por ejemplo, a -20 °C observaron el máximo de  $\epsilon''$  a una frecuencia aproximada de 320 Hz y a 80 °C a una frecuencia de alrededor de 320 kHz., de forma similar a lo observado en la figura 9.5 (b).

El desplazamiento de esta relajación hacia mayores frecuencias al aumentar la temperatura indica que en estas condiciones los movimientos asociados a ella son más rápidos, lo que conduciría a menores tiempos de relajación dipolar.

Existe un debate acerca de la naturaleza de la relajación  $\beta$  en estos sistemas. Algunos autores la asocian a movimientos de rotación tipo manivela de los segmentos hidroxieté de la red epoxi en estado vítreo [24], otros sugieren que está relacionada a movimientos localizados de grupos hidroxilo [25]. Mijovic y col. la han relacionado a la dinámica local de unidades glicerol, que involucra generalmente a movimientos de segmentos de las cadenas poliméricas, menores a aquellos asociados a la relajación principal [22,26,27].

Con el objetivo de investigar si los microentornos dipolares cambian con la temperatura, la figura 9.6 muestra las variables normalizadas  $\tan \delta / \tan \delta_{\max}$  y  $\log (f/f_{\max})$  para la matriz epoxi sin relleno, a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a modo de ejemplo. Donde  $\tan \delta_{\max}$  es el máximo valor de  $\tan \delta$  y  $f_{\max}$  es la frecuencia a la cual aparece dicho máximo, en cada caso.

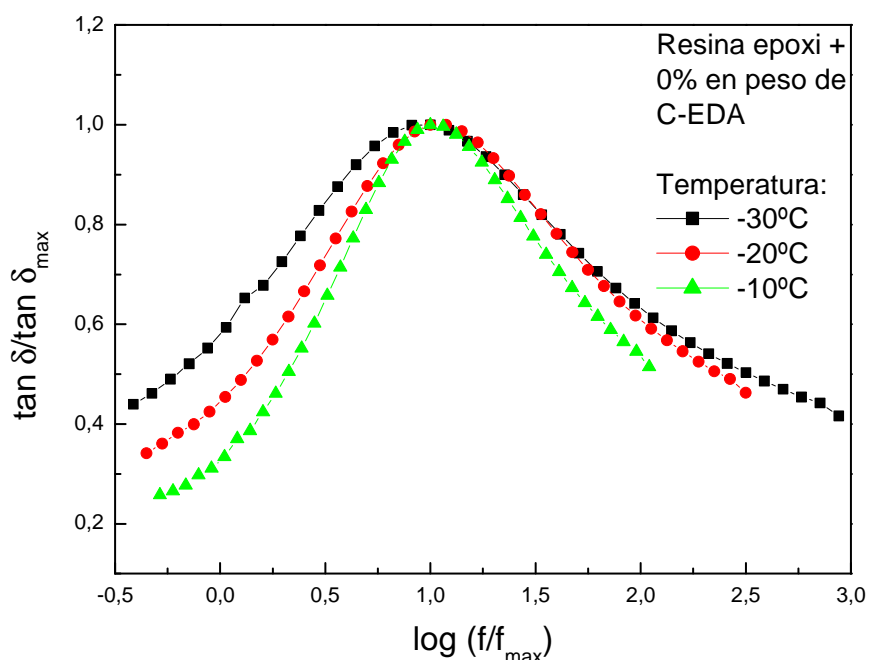


Figura 9.6.- Curvas normalizadas de  $\tan \delta / \tan \delta_{\max}$  en función de  $\log (f/f_{\max})$  de la resina epoxi sin relleno, obtenidas a temperaturas de  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

En la figura 9.6 se observa que la anchura del pico que describe la curva va disminuyendo a medida que aumenta la temperatura, reflejando una menor heterogeneidad de los microentornos dipolares asociados a la relajación secundaria  $\beta$ . Este fenómeno podría explicarse considerando que al aumentar la temperatura, el sistema tiene la suficiente energía como para disminuir las restricciones conformacionales de los microentornos dipolares asociados a la relajación  $\beta$ , reflejando una mayor homogeneidad en el sistema. Esta situación se refleja en el estrechamiento de la distribución de las velocidades de relajación de los dipolos involucrados en esta relajación.

**c) Efecto de la cantidad de refuerzo.-** En la figura 9.7 (a), (b) y (c) se muestra la evolución de las constantes dieléctricas ( $\epsilon'$ ), de las pérdidas dieléctricas ( $\epsilon''$ ) y de la tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ), respectivamente, en función de la frecuencia, a distintas temperaturas comprendidas entre -50 y 120 °C de la resina epoxi con 2% en peso de C-EDA. La evolución de  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  y  $\tan \delta$  es similar en los materiales compuestos con 0,5% y 1% en peso de C-EDA.

La figura 9.7 muestra que la evolución de  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  y  $\tan \delta$  en los materiales compuestos es análoga a la observada en la matriz polimérica sin refuerzo (véase la figura 9.5).

A continuación, se verificará si existen diferencias significativas en los valores de  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  y  $\tan \delta$ , en función de la cantidad de refuerzo (C-EDA) añadido a la matriz epoxídica, a lo largo de su evolución en función de la frecuencia y a distintas temperaturas.

En primer término la figura 9.8 muestra la evolución de  $\epsilon'$ , en función de la frecuencia, de la resina epoxi reforzada con 0%; 0,5%; 1% y 2% en peso de C-EDA, a las siguientes temperaturas: (a) -50 °C, (b) -20 °C, (c) 0 °C, (d) 20 °C, (e) 40 °C, (f) 80 °C, (g) 100 °C y (h) 120 °C.



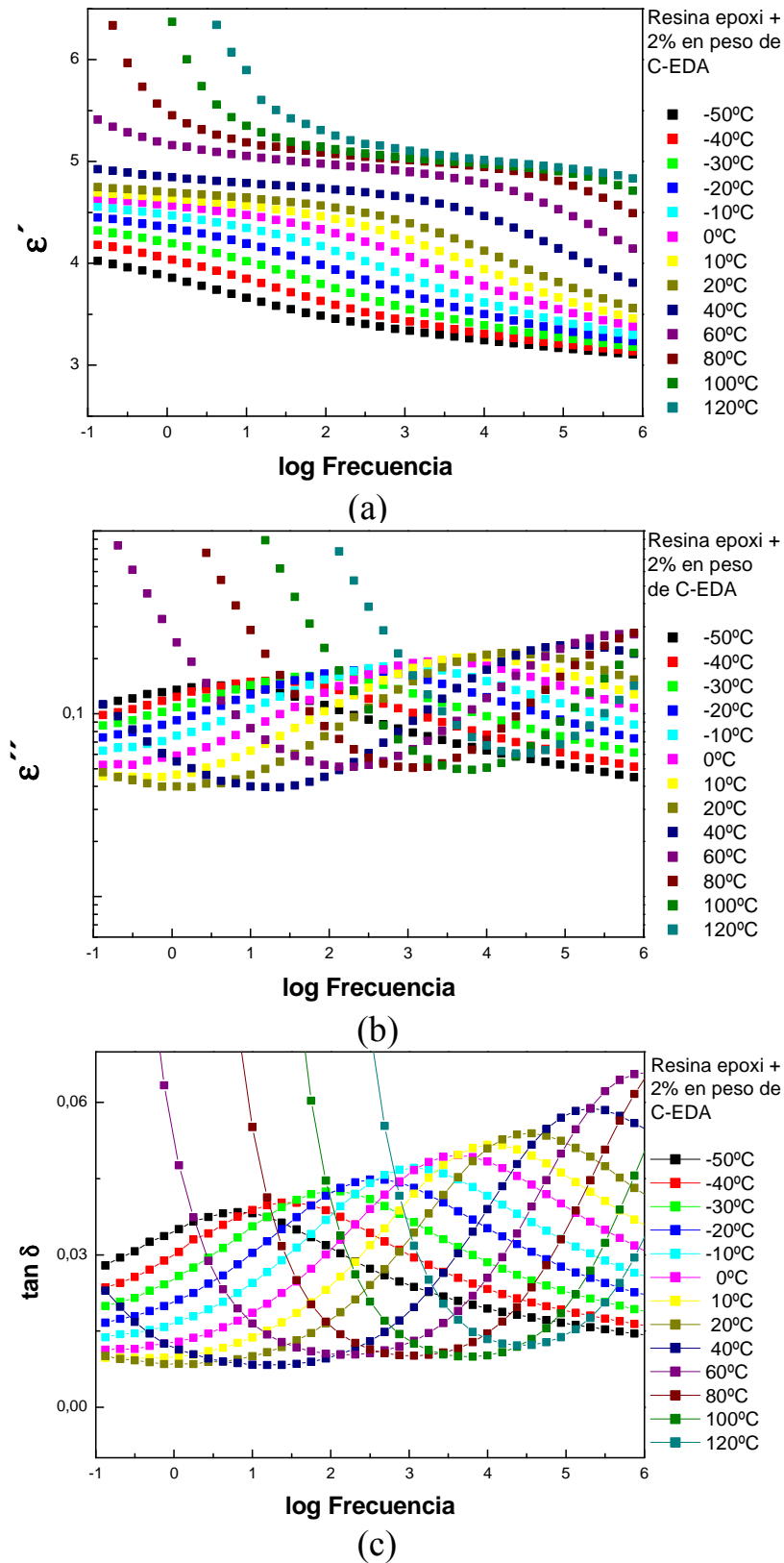


Figura 9.7.- (a) Evolución de la constante dieléctrica ( $\epsilon'$ ), (b) de las pérdidas dieléctricas ( $\epsilon''$ ) y (c) de la tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ), de la resina epoxi con 2% en peso de C-EDA, en función de la frecuencia, a temperaturas comprendidas entre -50 y 120 °C.

En la figura 9.8 se observa en primer lugar que el comportamiento de  $\epsilon'$  en función de la frecuencia es distinto en los siguientes intervalos de temperatura: (a) entre  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , se observa que, a cada temperatura analizada existe un descenso brusco de  $\epsilon'$  con la frecuencia que se desplaza hacia mayores frecuencias al aumentar la temperatura. Como se explicó anteriormente, este descenso en la curva de evolución de  $\epsilon'$  reflejaría la relajación secundaria  $\beta$  de la resina epoxi. Asimismo se observa que en este intervalo de temperaturas, los valores de  $\epsilon'$  de la resina epoxi son mayores respecto a los de los materiales compuestos en prácticamente todo el rango de frecuencias estudiado, aunque la diferencia entre estos valores es muy pequeña. Esta característica indicaría que la movilidad de los dipolos involucrados en la relajación  $\beta$  es algo menor en los materiales compuestos respecto a la resina sin refuerzo, aunque no de forma significativa.

(b) A temperaturas más elevadas, en este caso,  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ , próximas a la  $T_g$  de estos materiales, se observa un aumento importante de  $\epsilon'$  a bajas frecuencias, tal como muestran las figuras 9.8 (g) y (h) debido a que a estas temperaturas existirá una mayor movilidad dipolar que contribuirá a la permitividad de los materiales. Por otro lado, a estas temperaturas no se observa el descenso de  $\epsilon'$  a mayores frecuencias en el intervalo de frecuencias estudiado y que mostraría la presencia de la relajación secundaria  $\beta$ . Se observa que a bajas frecuencias, los valores de  $\epsilon'$  de la resina epoxi son mayores que los de los materiales compuestos. Estos resultados estarían de acuerdo con la aparición de una segunda relajación a temperaturas entre  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$  coincidiendo con la transición vítrea ( $T_g$ ) observada a partir de medidas con DSC (véase la tabla 9.6). En esta tabla se observa que las  $T_g$ s de los materiales compuestos son ligeramente superiores a la  $T_g$  de la resina epoxi sin refuerzo, lo que estaría de acuerdo con una menor movilidad de las cadenas poliméricas en aquellos respecto a la matriz epoxi sin refuerzo, si bien las diferencias observadas en las  $T_g$ s son muy pequeñas.

Por último, en la figura 9.8 (f) que refleja la evolución de  $\epsilon'$  a una temperatura de  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , intermedia entre los dos intervalos anteriores, se observa un comportamiento intermedio a los descritos anteriormente.

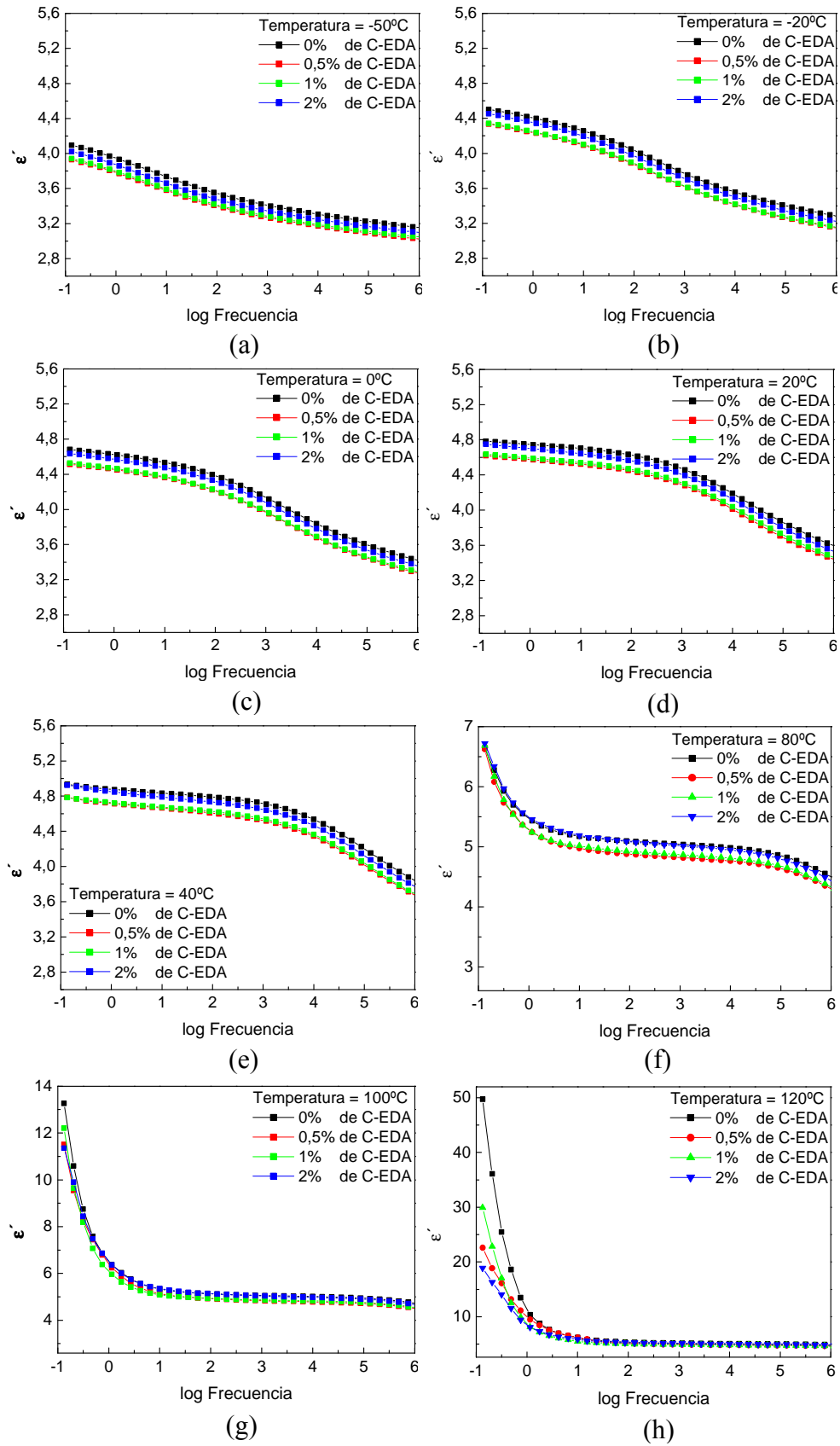


Figura 9.8.- Evolución de  $\epsilon'$ , en función de la frecuencia, de la resina epoxi con 0%; 0,5%; 1% y 2% en peso de C-EDA, a: (a) -50 °C; (b) -20 °C; (c) 0 °C; (d) 20 °C; (e) 40 °C; (f) 80 °C; (g) 100 °C y (h) 120 °C.

Coincidiendo con los resultados de este trabajo, otros investigadores que estudiaron sistemas epoxi rellenos con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  publicaron que los valores de  $\epsilon'$  eran menores o muy similares a los valores de  $\epsilon'$  de la matriz epoxi, en los materiales compuestos rellenos con porcentajes de nanopartículas de hasta 1% en peso [18]. En aquel trabajo se publicaron valores de permitividad relativa para la resina epoxi de 4,4 y de 3,6, obtenidos a frecuencias de  $10^3$  y de  $10^6$  Hz, respectivamente y a una temperatura de 27 °C. Estos valores son próximos a los obtenidos en este trabajo de investigación, de 4,6 y 3,7, a las mismas frecuencias. A mayores temperaturas los valores de  $\epsilon'$  obtenidos en este trabajo también están de acuerdo con los publicados en otros trabajos de investigación. Por ejemplo, H. Hammami y col. [21] publicaron valores de  $\epsilon'$  próximos a 4 para una resina epoxi sin relleno, a una frecuencia de  $10^3$  Hz, entre 80 °C y 170 °C. Por otro lado, Ramajo y col. [20] publicaron valores de  $\epsilon'$  entre 5,5 y 6,5 para una resina epoxi, obtenidos a una frecuencia de  $10^3$  Hz, entre 80 °C y 120 °C. En el presente trabajo se obtuvo un valor aproximado de la permitividad relativa de 5 para la resina epoxi, en condiciones de frecuencia y temperatura similares a las empleadas en aquellos trabajos, siendo este valor intermedio a los publicados en los trabajos indicados [20,21].

Otros investigadores también indicaron una disminución de  $\epsilon'$  en materiales nanocompuestos de matriz epoxídica respecto a la matriz sin relleno [28-30], de forma similar a lo observado en este trabajo, si bien en este caso las diferencias observadas son muy pequeñas.

La reducción de la permitividad de un material nanocompuesto de matriz epoxi respecto a la permitividad de la matriz sin relleno sería posible si los mecanismos de polarización de la matriz se vieran restringidos debido a la presencia del relleno. Ello implicaría que éste actuaría impidiendo de alguna forma la movilidad de los grupos dipolares de la resina epoxi. Tsagarapoulus y col. [31,32] sugirieron una teoría según la cual, en este tipo de sistemas, las interacciones entre el polímero y las nanopartículas conducen a la formación de dos nanocapas alrededor de las partículas, estando la capa más cercana a la superficie de las nanopartículas fuertemente unida a la superficie debido a interacciones entre las nanopartículas y la matriz polimérica, lo cual ocasionaría que estas cadenas poliméricas se encuentren inmóviles. Según esta hipótesis se podría

deducir que la movilidad de la matriz polimérica en los materiales compuestos debería estar restringida debido al conjunto de cadenas poliméricas inmóviles que estarían más próximas a las nanopartículas del relleno. Otros autores también han relacionado estas reducciones de la permitividad de nanocompuestos respecto a sus matrices poliméricas con la capacidad de los nanorefuerzos para inmovilizar las cadenas poliméricas en su área de interacción [33,34]. Finalmente, estudios de simulación en materiales nanocompuestos poliméricos han revelado la posibilidad de la presencia de cadenas poliméricas enmarañadas, que también podrían reducir la movilidad de la matriz polimérica en este tipo de materiales [35,36].

Si se comparan las curvas de  $\epsilon'$  de los materiales compuestos reforzados con 0,5%; 1% y 2% en peso de C-EDA, mostrados en la figura 9.5 se observa que la tendencia general, a temperaturas comprendidas entre  $-50^{\circ}\text{C}$  y  $80^{\circ}\text{C}$ , es que al aumentar el porcentaje en peso de relleno en la matriz polimérica, se produce un pequeño aumento en la permitividad del material. Este comportamiento podría explicarse considerando que el relleno empleado (derivado C-EDA) tuviese una elevada constante dieléctrica (mayor que la de la matriz epoxi), y por tanto al aumentar el porcentaje de relleno, ésta influiría más en la constante dieléctrica del material, la cual tendería a aumentar. Asimismo, se debe tener en cuenta que al añadir un mayor porcentaje de relleno a la matriz polimérica, el comportamiento del material se podría aproximar más al de un microcompuesto que al de un nanocompuesto. Al respecto, S. Singha y M.J. Thomas, publicaron que en los materiales microcompuestos no existirían las restricciones en la movilidad de las cadenas epoxi observadas en los materiales nanocompuestos [18], y por tanto, al aumentar la cantidad de refuerzo,  $\epsilon'$  tendería a aumentar. Ambos efectos podrían estar actuando en conjunto en estos sistemas ocasionando el aumento de  $\epsilon'$  al aumentar la cantidad de refuerzo en la matriz epoxi. Sin embargo, adicionalmente se debe considerar otro efecto, contrario a los anteriores, ya que a mayor número de nanopartículas, mayor sería la inmovilidad de las cadenas poliméricas y por tanto al aumentar el porcentaje de relleno en la matriz polimérica,  $\epsilon'$  tendería a disminuir. En el mismo trabajo de S. Singha y M.J. Thomas [18], éstos concluyeron que la velocidad de inmovilización de las cadenas poliméricas, y por otro lado, la velocidad de aumento de la permitividad debido al aumento en el porcentaje de relleno, determinarán el comportamiento de la permitividad dieléctrica en este tipo de materiales compuestos.

En la figuras 9.8 se puede observar que la permitividad de los materiales compuestos disminuye al aumentar la frecuencia de aplicación del campo eléctrico, de forma análoga a lo observado en el sistema epoxi sin relleno (aunque esta disminución es mucho menor a altas frecuencias y a temperaturas próximas a la  $T_g$ , tal como puede observarse en las figuras 9.8 (g) y (h)). Este comportamiento podría deberse al efecto conjunto de la disminución de la permitividad de ambos componentes del material compuesto. Por una parte, al aumentar la frecuencia la orientación de algunos de los grupos dipolares de la resina epoxi se dificulta, por lo que su contribución a la permitividad disminuye. Por otra parte, podría plantearse que la permitividad inherente al relleno empleado, el derivado C-EDA, también disminuye al aumentar la frecuencia, de la misma forma en que lo hace en otros rellenos inorgánicos [37,38]. Por tanto, el resultado de ambos efectos se reflejaría en la disminución de la permitividad de los materiales compuestos al aumentar la frecuencia de aplicación del campo eléctrico.

La figura 9.9 muestra la evolución de  $\tan \delta$ , en función de la frecuencia, de la resina epoxi reforzada con 0%; 0,5%; 1% y 2% en peso de C-EDA, a las siguientes temperaturas: (a) -50 °C, (b) -20 °C, (c) 0 °C, (d) 20 °C, (e) 40 °C, (f) 80 °C, (g) 100 °C y (h) 120 °C. S. Singha y M.J. Thomas [18] indican que la tangente de pérdidas ( $\tan \delta$ ) depende de la conductividad eléctrica en materiales compuestos de matriz epoxi. El fenómeno de la conductividad eléctrica implica pérdidas de energía (se pierde energía al desplazar los portadores de carga al existir corriente eléctrica). El valor de estas pérdidas de potencia en un material dieléctrico bajo la acción de una tensión son las denominadas pérdidas dieléctricas,  $\epsilon''$ , que se relacionan con  $\tan \delta$  mediante la ecuación 2.21 del capítulo 2. La conductividad eléctrica depende a su vez de otros factores entre los cuales se encuentra el tiempo de relajación de los portadores de carga eléctrica en el sistema. La temperatura influye sobre los tiempos de relajación dieléctrica, y por tanto sobre la tangente de pérdidas. En la figura 9.9 puede observarse este efecto, ya que la evolución de  $\tan \delta$  también refleja un comportamiento distinto a bajas y altas temperaturas, de forma análoga a lo que sucedía con la evolución de  $\epsilon'$ : (a) En primer término, entre -50 °C y 40 °C se observa un máximo que se desplaza hacia mayores frecuencias al aumentar la temperatura, asociado a la relajación secundaria  $\beta$  de la resina epoxi, reflejada también en el descenso brusco de  $\epsilon'$  en este intervalo de temperaturas mostrado en la figura 9.8 (a) – (e).

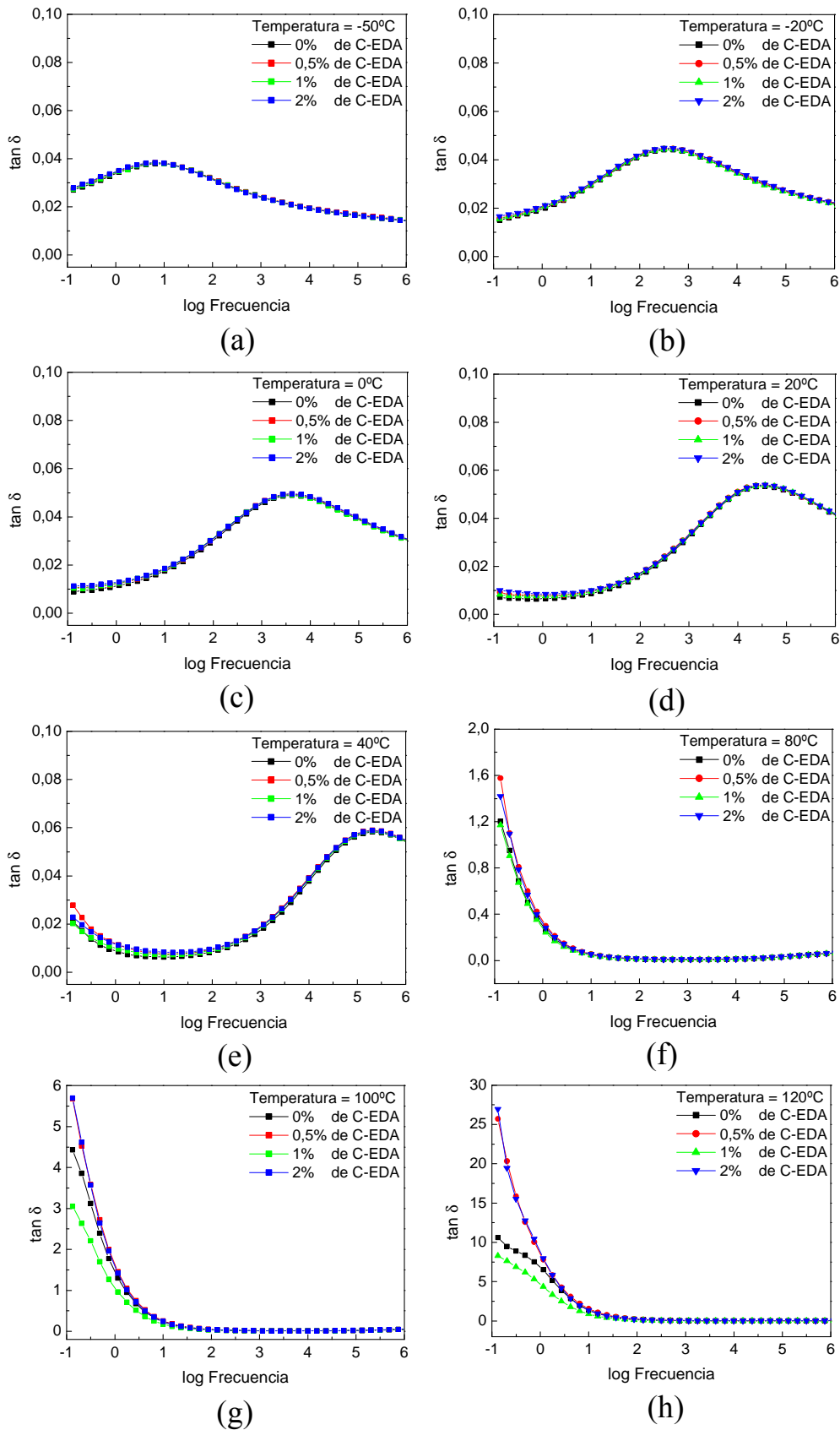


Figura 9.9.- Evolución de  $\tan \delta$ , en función de la frecuencia, de la resina epoxi con 0%; 0,5%; 1% y 2% en peso de C-EDA, a las siguientes temperaturas: (a) -50 °C; (b) -20 °C; (c) 0 °C; (d) 20 °C; (e) 40 °C; (f) 80 °C; (g) 100 °C y (h) 120 °C.

También se observa que los valores de  $\tan \delta$  de la resina epoxi con 0%; 0,5%; 1% y 2% de C-EDA son muy similares y tampoco existen diferencias significativas en términos de la anchura de la relajación al añadir hasta un 2% en peso del derivado C-EDA a la matriz polimérica, lo que refleja la homogeneidad de los entornos dipolares involucrados en la relajación  $\beta$  de estos materiales. Finalmente, se puede apreciar que la posición del máximo se desplaza a mayores frecuencias al aumentar la temperatura, en todos los materiales analizados. Coincidiendo con los resultados de este trabajo, otros investigadores observaron que la tangente de pérdidas de materiales compuestos de matriz epoxídica rellenos con nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  no variaba de forma significativa respecto a la matriz sin relleno, cuando se empleaba hasta un 5% en peso de nanopartículas como relleno, ya que en estos materiales la influencia de la resina epoxi dominaba la evolución de  $\tan \delta$  [18].

(b) A temperaturas más elevadas, entre 100 °C y 120 °C, no se observa el máximo asociado a la relajación secundaria, tal como muestran las figuras 9.9 (g) y (h). Al mismo tiempo se aprecia un incremento importante del valor de  $\tan \delta$  a bajas frecuencias, debido a los efectos de la conductividad eléctrica [21]. A estas frecuencias sí se observan diferencias en los valores de  $\tan \delta$  de los materiales analizados, aunque sin seguir una tendencia clara en función del porcentaje en peso de refuerzo añadido a la matriz polimérica, ya que se observan valores mayores respecto al material sin refuerzo cuando se añade un 0,5% y 2% en peso de C-EDA, y menores al añadir 1% en peso de refuerzo. En general, la adición de refuerzos inorgánicos en estos sistemas aumenta los valores de  $\tan \delta$ , debido a que la introducción de este tipo de refuerzos incrementa el número de portadores de carga en el sistema [18]. Los mayores valores de  $\tan \delta$  observados en los materiales compuestos con 0,5% y 2% en peso de C-EDA, podrían explicarse considerando la existencia de interacciones más fuertes en las interfaces de estos materiales, lo que conduciría a menos defectos en el material, contribuyendo a la disminución de la resistividad en estos materiales. Otros investigadores publicaron que en materiales microcompuestos se observan valores elevados de  $\tan \delta$  debido a la presencia de un gran número de portadores de carga (debido a defectos en el material, enlaces débiles entre la matriz y la superficie del refuerzo, etc.) en la matriz, los cuales son libres de migrar bajo la aplicación de un campo eléctrico sin ninguna barrera [18]. Por otro lado, la reducción de  $\tan \delta$  en el material con 1% en peso de refuerzo respecto a la resina epoxi podría deberse a una disminución de la conductividad eléctrica en éste,



debido a algún tipo de impedimento en el transporte de cargas a través de las diferentes cadenas e interfaces de este sistema.

Por último, en la figura 9.9 (f) que refleja la evolución de  $\tan \delta$  a una temperatura de 80 °C, intermedia entre los dos intervalos anteriores, se aprecia un comportamiento muy similar al observado a 100 °C y 120 °C.

Cabe señalar que se observó una evolución de  $\epsilon''$  muy similar a la evolución de  $\tan \delta$ . La figura 9.10 muestra, a modo de ejemplo, la evolución de  $\epsilon''$  a: (a) -20 °C y (b) 40°C de la resina epoxi con 0%; 0,5%; 1% y 2% en peso de C-EDA. De forma similar a lo que se observó a estas temperaturas en la evolución de  $\tan \delta$ , se puede apreciar que a una misma temperatura, los valores de las pérdidas dieléctricas no presentan diferencias significativas en función del porcentaje en peso de refuerzo añadido a la matriz epoxídica, y que no se aprecian desplazamientos del máximo de pérdidas dieléctricas que indiquen cambios en la movilidad de los dipolos asociados a esta relajación, lo que probablemente sea debido a la pequeña cantidad de refuerzo empleada en los experimentos.

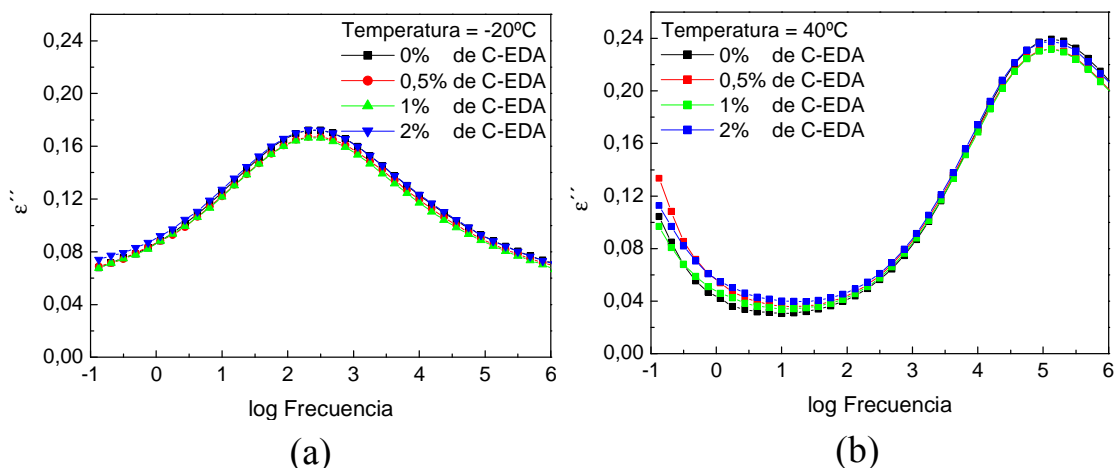


Figura 9.10.- Evolución de  $\epsilon''$  en función de la frecuencia de la resina epoxi con 0% (negro); 0,5% (rojo); 1% (verde) y 2% (azul) en peso de C-EDA a (a) -20°C y (b) 40°C.

Debido a los valores elevados de  $\epsilon'$  y  $\epsilon''$  a bajas frecuencias y altas temperaturas, es preferible expresar los resultados dieléctricos en términos del módulo eléctrico complejo,  $M^*$ . De esta forma el efecto de estos valores altos a bajas frecuencias es

minimizado [21]. Los valores de las componentes de la permitividad compleja pueden convertirse en componentes de  $M^*$  mediante la ecuación 2.24, que emplea las constantes ( $\epsilon'$ ) y pérdidas ( $\epsilon''$ ) dieléctricas para calcular las componentes real e imaginaria de  $M^*$  denominadas,  $M'$  y  $M''$ , respectivamente.

En la figura 9.11 se muestra la evolución de  $M'$  y  $M''$ , en función de la frecuencia, de la resina epoxi sin relleno (figura 9.11. (a) y (b)) y de la resina epoxi rellena con 2% en peso de C-EDA (figura 9.11 (c) y (d)).

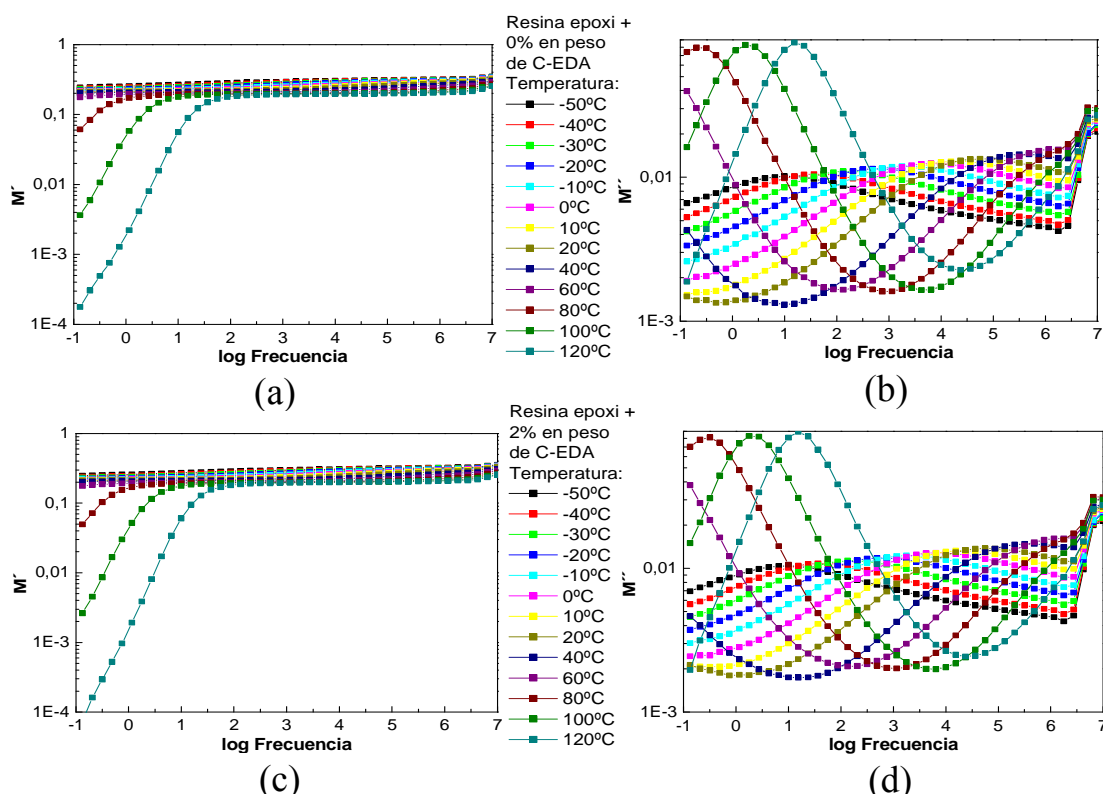


Figura 9.11.- Evolución de las componentes real ( $M'$ ) e imaginaria ( $M''$ ) del módulo eléctrico,  $M^*$ , en función de la frecuencia, de la resina epoxi sin relleno ((a) y (b)) y de la resina epoxi rellena con 2% en peso de C-EDA ((c) y (d)).

En la figura 9.11 se observa en ambos materiales una evolución similar de  $M'$  y  $M''$ , respecto a la frecuencia y la temperatura. En los materiales compuestos rellenos con 0,5% y 1% en peso de C-EDA también se observó una evolución similar de ambos parámetros, que se describe a continuación. En primer término, la figura 9.11 (a) y (c) muestra que los valores de  $M'$  aumentan con la frecuencia. A altas temperaturas se observa que  $M'$  aumenta hasta alcanzar un valor casi constante. En contraste, si se

observan las figuras 9.5 (a) y 9.7 (a), que muestran la evolución de  $\epsilon'$  con la frecuencia, de estos materiales, se puede apreciar que el valor de  $\epsilon'$  disminuye al aumentar la frecuencia. La evolución de  $M'$  hacia un valor constante a frecuencias elevadas se debe a que la polarización no es efectiva a altas frecuencias, ya que los pares de cargas inducidas no pueden seguir la frecuencia de aplicación del campo eléctrico [21]. Asimismo, un aumento de la temperatura produce una disminución de  $M'$ , efecto que es mucho mayor a bajas frecuencias.

Por otro lado, las figuras 9.11 (b) y (d) que muestran la evolución de  $M''$ , revelan dos tipos de máximos, los primeros a temperaturas comprendidas entre -50 °C y 80 °C, con valores de  $M''$  que se encuentran alrededor de 0,01 y que reflejarían la relajación secundaria  $\beta$ , ya observada al analizar la evolución de  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  y  $\tan \delta$ . De forma análoga a lo que acontecía con los máximos de  $\epsilon''$  y  $\tan \delta$ , éstos se desplazan hacia mayores frecuencias al aumentar la temperatura. Además aparecen otros máximos mucho más intensos, cuyos valores se encuentran alrededor de 0,08, a temperaturas de 80 °C, 100 °C y 120 °C, que reflejarían la presencia de procesos de relajación que no son evidentes en las curvas de evolución de  $\epsilon''$  y  $\tan \delta$ . Estos máximos se asocian a relajaciones que empiezan a formarse a altas temperaturas, debido a un aumento de la movilidad de la matriz polimérica [39]. Como se observa, éstos máximos se desplazan también hacia mayores frecuencias al aumentar la temperatura desde 80 °C hasta 120 °C. Algunos investigadores que estudiaron sistemas compuestos de matriz epoxi rellenos con fibras, asignaron los máximos de  $M''$  obtenidos a temperaturas próximas a la  $T_g$  de estos materiales y cuyos valores eran muy próximos a los del presente trabajo de investigación a la relajación principal  $\alpha$  de la matriz epoxídica [21]. Por otro lado, I. Mondragón y col. [22] publicaron que a temperatura constante la relajación  $\alpha$  aparecerá a frecuencias menores que la relajación  $\beta$ . Ello parece confirmarse en la figura 9.11 (b) y (d), en la que se puede observar que a temperaturas elevadas, y con más claridad a 80 °C existen dos máximos, el mayor de los cuales, que es asignado a la relajación principal  $\alpha$  se encuentra a menor frecuencia que el segundo, menos intenso, que se asignó a la relajación  $\beta$  de la resina epoxi. La relajación  $\alpha$  está relacionada a movimientos segmentales de largo alcance de la cadena polimérica, situados entre los estados vítreo y gomoso, asociándose por lo tanto a la  $T_g$  de los materiales poliméricos.

La figura 9.12 muestra la evolución de  $M'$ , en función de la frecuencia, de la resina epoxi reforzada con 0%; 0,5%; 1% y 2% en peso de C-EDA, a las siguientes temperaturas: (a) -50 °C, (b) -20 °C, (c) 0 °C, (d) 20 °C, (e) 40 °C, (f) 80 °C, (g) 100 °C y (h) 120 °C.

La figura 9.12 muestra, de forma similar a lo que sucedía con la evolución de  $\epsilon'$  en función de la frecuencia, que la evolución de  $M'$  es distinta en los siguientes intervalos de temperatura: (a) De -50 °C a 40 °C, se observa en todos los casos un tramo de la curva que muestra un aumento más acusado de  $M'$  en función de la frecuencia, que se desplaza hacia mayores frecuencias al aumentar la temperatura. Estas subidas reflejarían la relajación secundaria previamente revelada en las curvas de evolución de  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  y  $\tan \delta$ . Asimismo si se comparan los valores de  $M'$  de los materiales estudiados se observa que  $M'$  es menor en la resina epoxi respecto a los materiales compuestos y si se comparan los valores de  $M'$  únicamente de los materiales compuestos se aprecia que éstos siguen la tendencia contraria a la observada en la evolución de  $\epsilon'$ , mostrada en la figura 9.8, es decir, que al añadir mayor cantidad de C-EDA a la matriz polimérica,  $M'$  disminuye, tal como era de esperar de acuerdo a la ecuación 2.24 del capítulo 2, que indica que a mayor valor de  $\epsilon'$ ,  $M'$  será menor. (b) Intervalo de 80 °C a 120 °C: Se observan valores bajos de  $M'$  a bajas frecuencias, y a continuación unas subidas acusadas al aumentar la frecuencia, que se van desplazando hacia mayores frecuencias al aumentar la temperatura. Estas características reflejan una relajación distinta a la relajación secundaria observada a menores temperaturas, y fue asignada previamente a la relajación  $\alpha$  de la resina epoxi.

Por otro lado, se observa que los valores de  $M'$  de los distintos materiales son similares a 80 °C (véase figura 9.12 (f)). Finalmente, a 100 °C y a 120 °C, se observa que los valores de  $M'$  del material con 1% en peso de C-EDA son algo mayores respecto a los de la resina epoxi sin refuerzo y con 0,5% y 2% en peso de C-EDA en el intervalo de frecuencias correspondiente a la relajación mencionada, sin embargo las diferencias observadas son muy pequeñas.

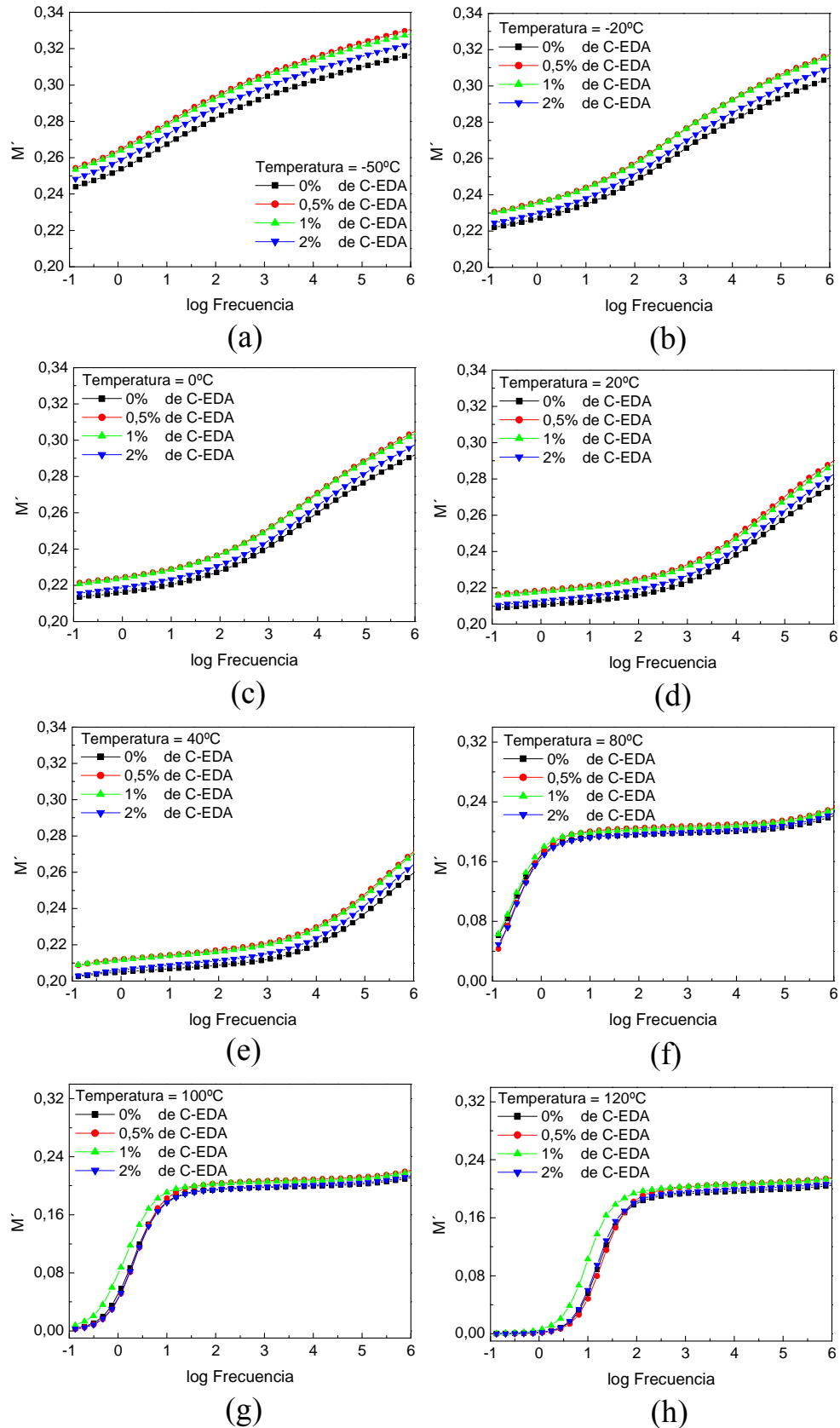


Figura 9.12.- Evolución de  $M'$ , en función de la frecuencia, de la resina epoxi con 0%; 0,5%; 1% y 2% en peso de C-EDA, a las siguientes temperaturas: (a)  $-50^{\circ}\text{C}$ ; (b)  $-20^{\circ}\text{C}$ ; (c)  $0^{\circ}\text{C}$ ; (d)  $20^{\circ}\text{C}$ ; (e)  $40^{\circ}\text{C}$ ; (f)  $80^{\circ}\text{C}$ ; (g)  $100^{\circ}\text{C}$  y (h)  $120^{\circ}\text{C}$ .

La figura 9.13 muestra la evolución de  $M''$ , en función de la frecuencia, de la resina epoxi reforzada con 0; 0,5; 1 y 2% en peso de C-EDA, a las siguientes temperaturas: (a)  $-50^{\circ}\text{C}$ , (b)  $-20^{\circ}\text{C}$ , (c)  $0^{\circ}\text{C}$ , (d)  $20^{\circ}\text{C}$ , (e)  $40^{\circ}\text{C}$ , (f)  $80^{\circ}\text{C}$ , (g)  $100^{\circ}\text{C}$  y (h)  $120^{\circ}\text{C}$ .

En la figura 9.13 se observa que a bajas temperaturas, es decir, entre  $-50^{\circ}\text{C}$  y  $40^{\circ}\text{C}$  aparece un máximo que se desplaza a mayores frecuencias al aumentar la temperatura, comportamiento que ya se observó previamente en la figura 9.11 (b) y (d) y análogo al observado en la evolución de la  $\tan \delta$ , mostrado en la figura 9.9 (a) – (e). Estos máximos guardan relación con las subidas de  $M'$ , mostradas en la figura 9.12 (a) – (e) y reflejan por tanto la relajación secundaria  $\beta$  de la resina epoxi ya descrita en estos sistemas. En este intervalo de temperaturas no se observan diferencias importantes en los valores de  $M''$  de los materiales en función del porcentaje de C-EDA añadido a la matriz epoxídica, ni existen desplazamientos de los máximos, confirmando que el derivado C-EDA no afecta al movimiento de los dipolos asociados a la relajación  $\beta$  [20]. En contraste, la figura 9.13 (f), (g) y (h) muestra que a temperaturas mas elevadas y tal como se observó previamente en la figura 9.11 (b) y (d), aparecen unos máximos de mayor intensidad que los observados a menores temperaturas. El máximo a  $80^{\circ}\text{C}$  se sitúa a bajas frecuencias y vá desplazándose hacia mayores frecuencias a  $100^{\circ}\text{C}$  y  $120^{\circ}\text{C}$ . Estos máximos se encuentran asociados a las subidas de  $M'$  observadas a las mismas temperaturas (véase la figura 9.12 (f), (g) y (h)) y reflejarían la relajación  $\alpha$  de la matriz epoxi, asociada a la  $T_g$  de estos materiales poliméricos. La mayor intensidad de estos máximos podría deberse a que a temperaturas más próximas a la  $T_g$  de estos materiales podría existir alguna movilidad molecular que no está presente a menores temperaturas. En las figuras 9.13 (g) y (h), que muestran la evolución de  $M''$  a  $100^{\circ}\text{C}$  y  $120^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, se observan pequeños desplazamientos de los máximos, que podrían indicar que el derivado C-EDA afecta al movimiento de los dipolos asociados a la relajación  $\alpha$  de estos sistemas. Estos desplazamientos podrían estar relacionados a distintos factores que influyan sobre la movilidad dipolar, como por ejemplo, el posible efecto plastificador del refuerzo C-EDA sobre el material, que competiría con su efecto rigidizador sobre las cadenas poliméricas, o la cantidad de disolventes en estos sistemas, que también influye sobre la movilidad dipolar, de acuerdo a lo publicado por otros investigadores [20]. Sin embargo se debe considerar que los desplazamientos observados son muy pequeños.

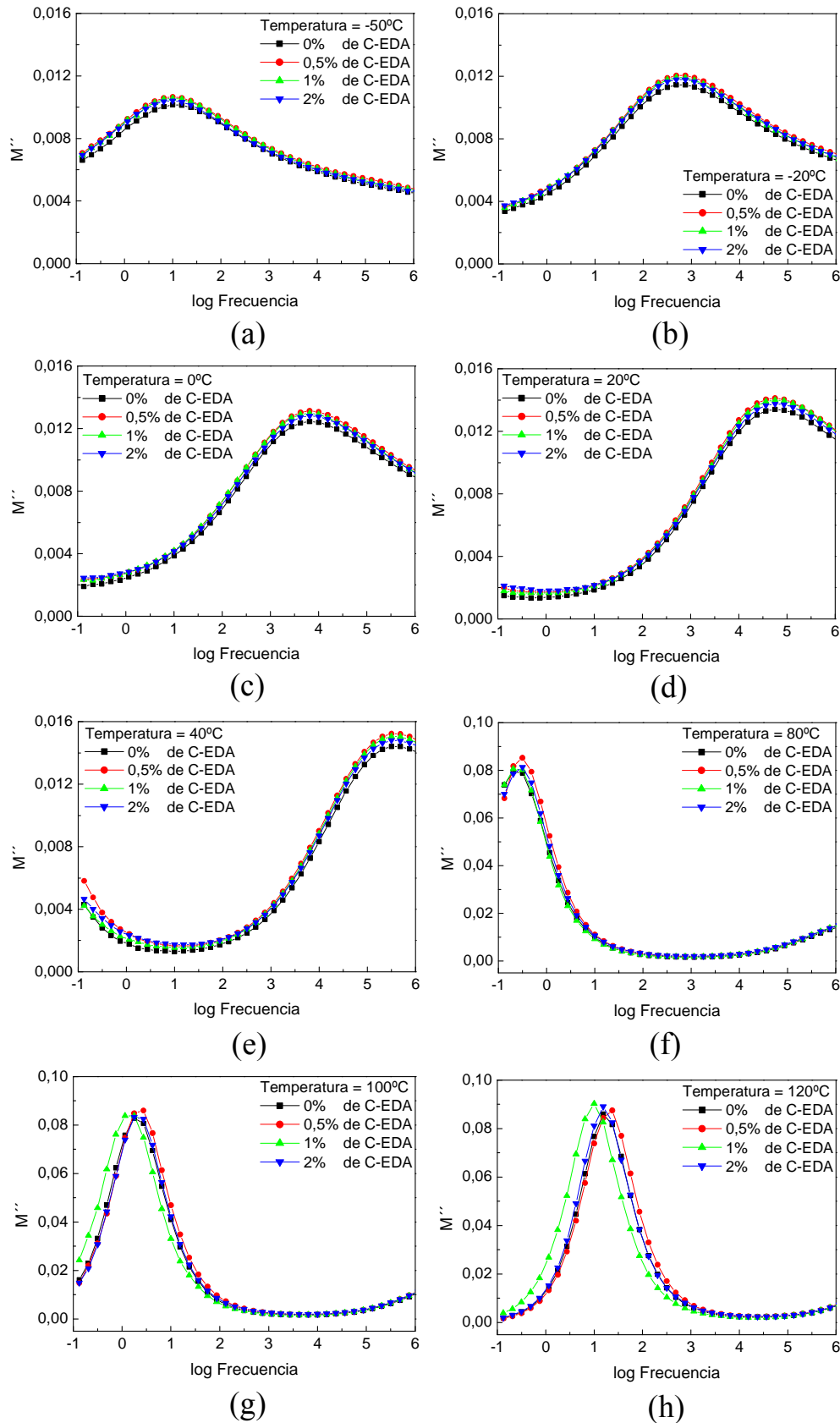


Figura 9.13.- Evolución de  $M''$ , en función de la frecuencia, de la resina epoxi con 0%; 0,5%; 1% y 2% en peso de C-EDA, a: (a)  $-50^{\circ}\text{C}$ ; (b)  $-20^{\circ}\text{C}$ ; (c)  $0^{\circ}\text{C}$ ; (d)  $20^{\circ}\text{C}$ ; (e)  $40^{\circ}\text{C}$ ; (f)  $80^{\circ}\text{C}$ ; (g)  $100^{\circ}\text{C}$  y (h)  $120^{\circ}\text{C}$ .

La figura 9.14 muestra las variables normalizadas  $M''/M''_{\max}$  frente a  $\log(f/f_{\max})$  de la resina epoxi rellena con 0%; 0,5%; 1% y 2% en peso de C-EDA, a  $-50^\circ\text{C}$  (figura 9.14 (a)) y a  $120^\circ\text{C}$  (figura 9.14 (b)), donde  $M''_{\max}$  es el máximo valor de  $M''$  y  $f_{\max}$  es la frecuencia a la cual aparece dicho máximo, en cada caso. En la figura 9.14 (a) se observa que no existen variaciones en la anchura de las curvas normalizadas, confirmando que la adición del derivado C-EDA en estos porcentajes no afecta a los dipolos asociados a la relajación  $\beta$ . Por otro lado, la figura 9.14 (b) muestra pequeñas variaciones en la anchura de las curvas, reflejando que los entornos dipolares asociados a la relajación principal  $\alpha$  se ven afectados en estos materiales. Este comportamiento podría deberse, como se mencionó anteriormente, a distintos factores que estén afectando de forma mínima a la movilidad dipolar de estos sistemas.

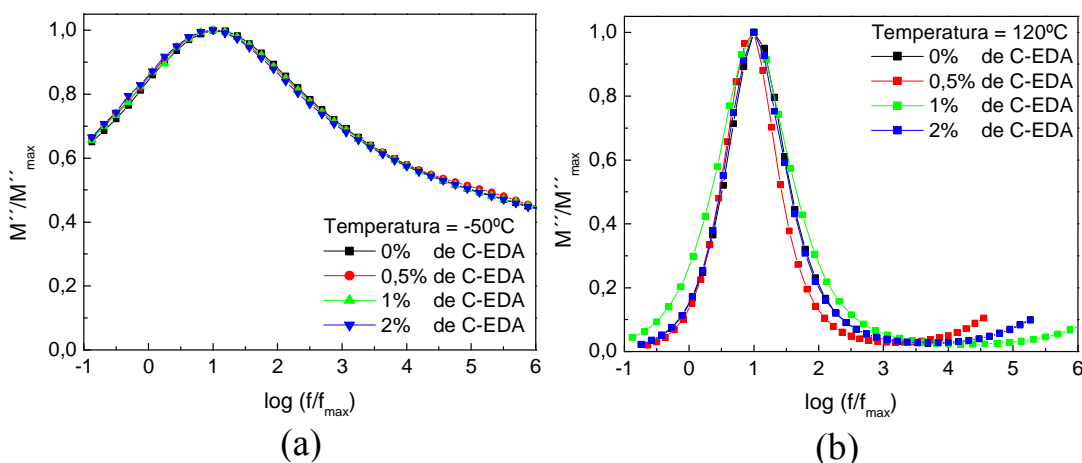


Figura 9.14.- Curvas normalizadas de  $M''/M''_{\max}$  en función de  $\log(f/f_{\max})$  de la resina epoxi con 0%, 0,5%, 1% y 2% en peso de C-EDA, obtenidas a (a)  $-50^\circ\text{C}$  y (b)  $120^\circ\text{C}$ .

A continuación se llevó a cabo el análisis de la dinámica de la relajación dieléctrica a partir de los tiempos de relajación dieléctrica de los materiales estudiados. Para ello se realizó un estudio cinético a fin de determinar las energías de activación aparente del proceso de relajación dieléctrica en los distintos materiales analizados y en primer término se determinaron los tiempos de relajación promedio a partir de las frecuencias a las cuales se observan los máximos en las curvas de las pérdidas dieléctricas,  $\epsilon''$ , de acuerdo a la ecuación 2.18 del capítulo 2.

Como en los materiales estudiados los máximos de las curvas que muestran la evolución de las pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia sólo son visibles en los



experimentos llevados a cabo entre -50 °C y 60 °C (véanse las figuras 9.5 (b) y 9.7 (b)), los tiempos de relajación dieléctrica sólo se pudieron calcular en ese intervalo de temperaturas.

Por otra parte, se considera que en los procesos de relajación secundarios, como la relajación  $\beta$  considerada en este caso, la dependencia de la distribución de los tiempos de relajación con la temperatura absoluta viene dada por la ecuación 2.22 del capítulo 2, de tipo Arrhenius. Aplicando logaritmos naturales a esta ecuación se obtiene una ecuación típica de una línea recta, como muestra la ecuación 2.23 del capítulo 2 y por tanto la representación de  $\ln \tau$  frente al inverso de la temperatura absoluta (K) se debería ajustar a una línea recta, tal como muestra la figura 9.15. Finalmente, a partir de la pendiente de esta curva se determinó la energía de activación del proceso de relajación dieléctrica de la resina epoxi rellena con 0%; 0,5%; 1% y 2% en peso de C-EDA. La tabla 9.7 muestra las energías de activación calculadas.

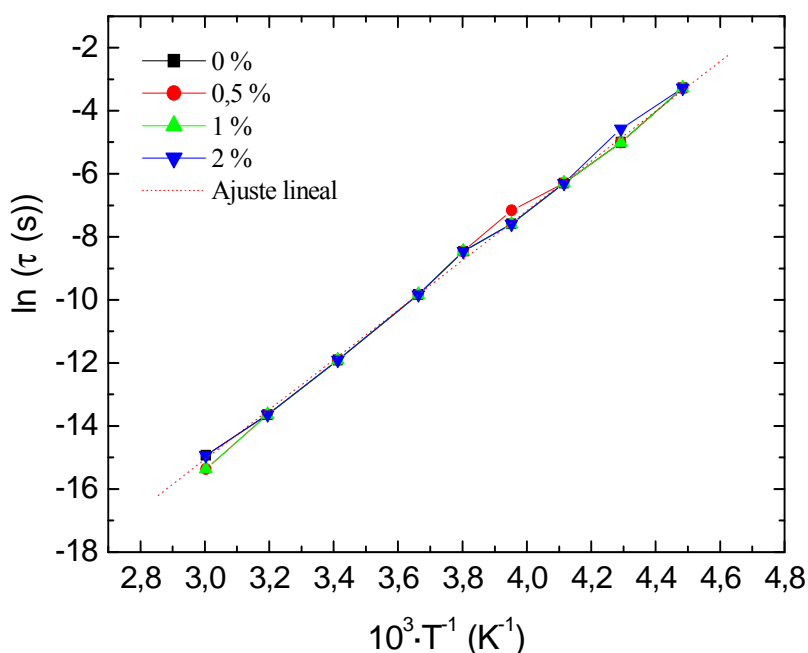


Figura 9.15.- Representación del logaritmo neperiano del tiempo de relajación dieléctrica,  $\ln \tau$ , frente al inverso de la temperatura absoluta,  $T$ , \* 1000 (ecuación 2.23), de la matriz epoxi rellena con 0% (negro); 0,5% (rojo); 1% (verde) y 2% (azul) en peso de C-EDA y el ajuste lineal respectivo (rojo punteado).

Tabla 9.7.- Energías de activación del proceso de relajación dieléctrica dipolar asociada a la relajación  $\beta$  de la matriz polimérica,  $E_a$ , y el tiempo de relajación a una temperatura infinita,  $\tau_0$ , en función del porcentaje de derivado C-EDA añadido a la matriz polimérica.

% C-EDA	$10^{18} \cdot \tau_0$ (s)	$E_a$ (kJ/mol)
0	$15 \pm 1$	$66 \pm 1$
0,5	$7 \pm 2$	$67 \pm 1$
1,0	$7 \pm 2$	$67 \pm 1$
2,0	$10 \pm 2$	$66 \pm 1$

Tal como se observa en la tabla 9.7 no existen diferencias importantes entre las energías de activación calculadas para los sistemas epoxi sin relleno y con 0,5%; 1% y 2% en peso de C-EDA. Estos resultados confirman que, en los porcentajes empleados, el derivado C-EDA no afecta apreciablemente la movilidad de los dipolos involucrados en la relajación  $\beta$ .

### 9.3.- Conclusiones

- Se ha estudiado el comportamiento termo-mecano-dinámico y dieléctrico de un termoestable epoxi reforzado con distintos porcentajes de caolín previamente tratado con una amina alifática (derivado C-EDA). Asimismo se ha determinado la  $T_g$  de la matriz epoxi reforzada con distintos porcentajes de C-EDA y caolín sin modificar. Se ha evaluado la influencia de la presencia y porcentaje del relleno en los resultados obtenidos.
- Los resultados de los ensayos de DMTA revelaron una posible plastificación del material, atribuida a un cambio en la estequiometría de la mezcla reactiva DGEBA-amina ocasionado por la adición del derivado C-EDA, siendo este efecto menos acusado en el material con un 0,5% de C-EDA.
- No se observaron diferencias significativas entre las  $T_g$ s obtenidas mediante DMTA y DSC, de los materiales compuestos de matriz epoxi rellenos hasta con un 2% en peso de C-EDA. Tampoco se encontraron diferencias significativas entre las  $T_g$ s de

los materiales rellenos con el derivado C-EDA y el caolín de partida, lo que refleja que la dinámica de las cadenas poliméricas en los materiales compuestos es similar independientemente del tipo de relleno empleado, al menos en los porcentajes de relleno empleados en este estudio.

- Respecto a los resultados del estudio de las propiedades dieléctricas, las curvas que muestran la evolución de  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  y  $\tan \delta$  en función de la frecuencia, revelaron la relajación secundaria  $\beta$  de la resina epoxi.
- La constante dieléctrica del material ( $\epsilon'$ ) no varía de forma significativa a bajas temperaturas, cuando se añade hasta un 2% en peso de C-EDA a la matriz polimérica.
- A temperaturas más elevadas, próximas a la  $T_g$  de los materiales estudiados, se observó un incremento importante de  $\epsilon'$  a bajas frecuencias, lo que refleja una mayor movilidad dipolar asociada a la transición vítrea de estos materiales. En este estado se observó que los valores de  $\epsilon'$  de la resina epoxi son mayores a los valores de  $\epsilon'$  de los materiales compuestos, lo que reflejaría que en estas condiciones la movilidad dipolar de la resina epoxi es mayor respecto a la de los materiales compuestos.
- La evolución de  $\tan \delta$  y de  $\epsilon''$  a bajas temperaturas, no presentó diferencias significativas al añadir hasta un 2% en peso de C-EDA, lo que indica que al menos en estos porcentajes, no existen cambios en la movilidad de los dipolos involucrados en la relajación  $\beta$  de la matriz epoxi y que sus entornos se mantienen homogéneos.
- A temperaturas próximas a la transición vítrea de estos materiales y a bajas frecuencias se observó un incremento considerable de  $\tan \delta$ , debido a los efectos de la conductividad eléctrica en estos materiales. Asimismo se observaron diferencias en los valores de  $\tan \delta$ , que no siguieron una tendencia concreta en función del porcentaje de refuerzo añadido a la matriz polimérica, al añadir hasta un 2% en peso de C-EDA.

- Con el objetivo de minimizar los efectos conductores a bajas frecuencias y altas temperaturas, los resultados dieléctricos se expresaron también en términos del módulo eléctrico complejo,  $M^*$  y se analizó la evolución de las componentes real,  $M'$ , e imaginaria,  $M''$ , de  $M^*$ , en función de la frecuencia. A bajas temperaturas la evolución de  $M'$  y  $M''$  confirmó los resultados obtenidos a partir de la evolución de  $\epsilon'$ ,  $\epsilon''$  tan  $\delta$ . A temperaturas elevadas, la evolución de  $M'$  y  $M''$  reveló la existencia de una nueva relajación que se asoció a la relajación principal  $\alpha$  de la matriz epoxi.
- La normalización de las curvas que muestran la evolución de  $M''$  confirmó que la adición del refuerzo C-EDA parece afectar únicamente a los entornos de los dipolos relacionados con la relajación principal  $\alpha$ , y que lo hace de forma mínima, debido probablemente a la pequeña cantidad de refuerzo añadido a la matriz epoxi.
- Finalmente, se llevó a cabo el estudio cinético de la relajación dieléctrica asociada a la relajación  $\beta$  de la resina epoxi en los materiales analizados. Los resultados de este estudio mostraron que no existen diferencias significativas entre las energías de activación aparentes determinadas en función de la cantidad de refuerzo añadido a la matriz polimérica, confirmando que, en los porcentajes empleados en este trabajo, el derivado C-EDA no afecta de forma apreciable la movilidad de los dipolos asociados a la relajación  $\beta$  de la resina epoxi.

## REFERENCIAS

- [1] P.D. Castrillo, D. Olmos, I. Mondragón, G. Kortaberria y J. González-Benito, Estudio de propiedades mecanodinámicas y dieléctricas de materiales compuestos epoxi-caolín, X Congreso Nacional de Materiales, San Sebastián-España, 2008.
- [2] H. Miyagawa y L. T. Drzal, *Polymer*, 45, 5163 (2004).
- [3] L. Cabedo, E. Gimenez, J.M. Lagaron y col., *Polymer*, 45, 5233 (2004).
- [4] H.J.Lu, G.Z.Liang, X.Ma y col., *Polym Int*, 53, 1545 (2004).
- [5] A.Yasmin, J.L. Abot, I.M. Daniel, *Scripta Materialia*, 49, 81 (2003).
- [6] J.Liu, W.J.Boo, A.Clearfield y col., *Materials and Manufacturing Processes*, 20, 143 (2006).
- [7] D. Olmos, J. González-Benito, J. Baselga y col., *Journal of adhesion science and technology*, 22, 1443 (2008).
- [8] F.Hussain, J. Chen y M. Hojjati, *Materials Science and Engineering A*, 445-446, 467 (2007).
- [9] K. Wang, L. Chen, M. Kotaki y col., *Composites: Part A*, 38, 192 (2007).
- [10] D. Ratna, O. Becker, G.P. Simon y col., *Polymer*, 44, 7449 (2003).
- [11] P. LeBaron, Z.Wang y T.J. Pinnavaia, *Applied Clay Science*, 15, 11 (1999).
- [12] S. Fellahi y col., *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 861 (2001).
- [13] T.McNally y col., *Polymer*, 44, 2761 (2003).
- [14] L.Garrido, L.Ibarra y C.Marco, *Ciencia y Tecnología de Materiales Poliméricos (Volumen I)*, Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros (CSIC): Madrid, España (2004).
- [15] A. Sandoval, M. Nuñez, A. Müller y col., *Carbohydrate Polymers*, 76, 528 (2009).
- [16] K.J. Lee, D.K. Lee, Y.W. Kim y col., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 45, 2232 (2007).
- [17] P. Rittigstein, J.M. Torkelson, *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 44, 2935 (2006).
- [18] S. Singha y M.J. Thomas, *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 15, 12 (2008).
- [19] H. Zhao y R.Y.Y. Li, *Composites: Part A*, 39, 602 (2008).
- [20] L. Ramajo, M. Reboredo, M. Castro, *Composites: Part A*, 36, 1267 (2005).
- [21] H. Hammami, M. Arous, M. Lagache y col., *Journal of Alloys and Compounds*, 430, 1 (2007).

- [22] I. Mondragón, E. Serrano, G. Kortaberria y col., *European Polymer Journal*, 45, 1046 (2009).
- [23] G. Kortaberria, P. Arruti, A. Jimeno y col., *Journal of Applied Polymer Science*, 109, 3224 (2008).
- [24] H. Sue, CH. Chen, *Polymer*, 44, 5275 (2004).
- [25] E. Butta, A. Livi, G. Levita y col., *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 33, 2253 (1995).
- [26] J. Mijovic, M. Shen, J.W. Sy y col., *Macromolecules*, 33, 5235 (2000).
- [27] L. Zong, S. Zhou, N. Sgriccia y col., *Polym. Eng. Sci.*, 45, 1576 (2005).
- [28] T. Tanaka, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 12, 914 (2005).
- [29] Y. Cao, C. Irwin y K. Younsi, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 11, 797 (2004).
- [30] T. Imai, Y. Hirano, H. Hirai y col., *IEEE Intern. Sympos. Electr. Insul (ISEI)*, 379 (2002).
- [31] G. Tsagaropoulos y A. Eisenberg, *Macromolecules*, 28, 6067 (1995).
- [32] F.W. Starr, T.B. Schroder y S.C. Glotzer, *Phys. Rev. E*, 64, 021802 (1) (2001).
- [33] J.K. Nelson, L.A. Utracki, R.K. MacCrone y col., *IEEE Conf. Electr. Insul. Dielectr. Phenom*, 314, (2004).
- [34] T. Tanaka, G.C. Montanari y R. Mulhaupt, *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul*, 11, 763 (2004).
- [35] R.C. Picu y A. Rakshit, *J. Chem. Phys*, 126, 144909 (1) (2007).
- [36] S.S. Stemstein y A.J. Zhu, *Macromolecules*, 35, 7262 (2002).
- [37] L.D. Zhang, H.F. Zhang, G.Z. Wang y col., *Phys. Stat. Sol.*, 157, 483 (1996).
- [38] L.M. Levinson y H.R. Philipp, *J. Appl. Phys.*, 47, 1117 (1976).
- [39] G. Tsangaris y G.C. Psarras, *J. Mater. Sci*, 36, 2151 (1999).



## Capítulo X. Caracterización Mecánica y Análisis Fractográfico





## **CAPÍTULO 10: CARACTERIZACIÓN MECÁNICA Y ANÁLISIS FRACTOGRÁFICO DE LOS MATERIALES COMPUESTOS**

En las últimas décadas se han desarrollado numerosas investigaciones en el campo de los materiales nano-compuestos rellenos con materiales laminares a fin de mejorar, entre otras, las propiedades mecánicas de las matrices poliméricas que los contienen. En general el objetivo es conseguir estas mejoras a partir de la adición de pequeñas cantidades de refuerzo ( $< 5\%$  en peso), pues dichas partículas presentan un elevado módulo de elasticidad, resistencia y gran relación de aspecto [1]. De acuerdo a estos trabajos se conoce que en las propiedades físicas y mecánicas de este tipo de materiales compuestos influyen factores como puede ser la naturaleza de las nanoláminas empleadas, su dispersión en la matriz polimérica dependiente de los agentes de intercalación utilizados para su modificación orgánica, el porcentaje de nanorefuerzo añadido a la matriz polimérica y el método de preparación de los materiales compuestos [2]. Asimismo, el comportamiento a fractura de estos materiales dependerá del balance entre varias contribuciones asociadas a las características superficiales de la matriz y del refuerzo, las propiedades interfaciales matriz-refuerzo, la ductilidad de la matriz, la forma y tamaño del refuerzo, etc. [1]. En la bibliografía consultada existen resultados contradictorios respecto a la influencia en las propiedades mecánicas de la adición de este tipo de refuerzos a matrices poliméricas, así como en los mecanismos de fractura presentes en este tipo de materiales. Por tanto, es necesario realizar estudios para profundizar más en el conocimiento de estos materiales.

Por estos motivos se ha llevado a cabo el estudio de las propiedades mecánicas del termoestable epoxi y de los materiales compuestos fruto de la combinación entre dicho termoestable y las partículas de caolín. En concreto se proponen dos objetivos generales: i) conocer la influencia específica y colectiva de los factores mencionados en las propiedades mecánicas finales del material compuesto y ii) evaluar los mecanismos de fractura presentes en estos materiales nanocompuestos.

Se estudiaron las propiedades mecánicas del polímero termoestable en base epoxi y de los materiales compuestos de este mismo termoestable reforzados con 0,5%, 1% y 2% en peso de uno de los derivados de caolín preparado a lo largo de este trabajo, concretamente el caolín modificado con etilendiamina (derivado C-EDA). Para ello se

realizaron ensayos de tenacidad a fractura a partir de los cuales se determinaron dos parámetros: a) el factor de intensidad de tensiones crítico,  $K_{IC}$  y b) la energía de fractura experimental,  $G_{IC}$ . Asimismo, se realizaron ensayos de microdureza a partir de los cuales se calcularon la dureza universal,  $HU$ , el módulo de indentación,  $Y_{HU}$ , el trabajo total de indentación,  $W_{total}$ , el trabajo de deformación elástica de penetración,  $W_{elast}$  y el trabajo de deformación plástica,  $W_{plast}$ , de estos materiales.

También se llevó a cabo el análisis fractográfico de polímero termoestable epoxi y de los materiales compuestos del termoestable epoxi reforzado con C-EDA a partir de las superficies de fractura obtenidas de los ensayos de tenacidad a fractura y de los ensayos de flexión en cuatro puntos en probetas con doble grieta o DN-4PB (ver el apartado 2.9.2 del capítulo 2). Adicionalmente, se estudió la evolución de las grietas subcríticas obtenidas a partir de los ensayos DN-4PB mediante su observación por microscopía óptica. A partir de estos análisis se determinaron los posibles mecanismos de refuerzo en términos de tenacidad a fractura presentes en los materiales compuestos y se los relacionó con los resultados obtenidos en los ensayos de tenacidad a fractura. En todos los estudios realizados se analizó la influencia de la presencia y cantidad de refuerzo añadido a la matriz polimérica.

## **10.1.- Parte experimental**

### **10.1.1.- Preparación de muestras**

#### **10.1.1.1.- Preparación de los materiales compuestos**

El DGEBA previamente desgasificado se calentó a 50 °C unos 10 minutos, luego se añadió el refuerzo (derivado C-EDA) empleando un 0,5 %, 1 % o 2 % en peso de caolín modificado en la composición final de las mezclas reactivas (DGEBA + DAB + C-EDA). La mezcla DGEBA + C-EDA se mezcló mecánicamente con ayuda de un agitador magnético a una temperatura de 50 °C durante 2 horas y luego se introdujo en un baño de ultrasonidos a temperatura ambiente durante 30 minutos. Las mezclas así obtenidas se desgasificaron a vacío durante 2 horas a 45 °C. A continuación se enfriaron a temperatura ambiente y se les añadió el agente de curado: 1,4 diaminobutano (DAB), en proporción estequiométrica respecto a los grupos reactivos epoxi del DGEBA. Los sistemas DGEBA + DAB + C-EDA se mezclaron un par de minutos con ayuda de un agitador magnético. A continuación las mezclas reactivas se vaciaron en los moldes precalentados a la temperatura de curado, se dejaron a temperatura ambiente durante 20

minutos para promover la desgasificación del material y a continuación se curaron durante dos horas a 60 °C y postcuraron durante 1,5 horas a 150 °C. En los casos en los que se estudió el sistema epoxi sin caolín, los materiales se prepararon siguiendo los mismos pasos, salvo la adición del derivado C-EDA al DGEBA.

#### **10.1.1.2.- Preparación de las probetas para realizar los distintos ensayos**

**(a) Ensayos de tenacidad a fractura.-** Las probetas para los ensayos de tenacidad a fractura se prepararon en moldes de acero inoxidable compuestos por tres piezas desmontables unidas mediante una serie de tornillos. Antes de montar el molde se debe tratar con un desmoldeante comercial (Frekote NC-44) tanto las piezas como los tornillos de forma adecuada. El molde montado tiene cinco cavidades rectangulares, de dimensiones 1 x 1 x 6 cm<sup>3</sup>. Una vez montado se evaporan los disolventes del desmoldeante, sometiendo el molde a alta temperatura, aproximadamente a 150 °C durante 20 minutos aproximadamente.

La preparación de las probetas para estos ensayos tiene la gran dificultad de que, debido a la elevada viscosidad de la resina epoxi y a la geometría del molde, la eliminación de burbujas del material antes del curado no es fácil. Para facilitar su eliminación los moldes se precalentaron durante 20 minutos a la temperatura de curado (60 °C) antes de verter las mezclas reactivas en sus cavidades, una vez que la mezcla reactiva se encuentra en las cavidades del molde se dejó reposar a temperatura ambiente durante veinte minutos. A continuación se aplicaron los ciclos de curado, de 1 hora a 60 °C y postcurado de 1,5 horas a 150 °C.

En las probetas así preparadas se realizó una entalla central y a partir de ésta se generó una pregrieta. Se debe tener en cuenta que la validez de los valores de  $K_{IC}$  determinados a través del test de tenacidad a fractura, depende de la existencia de puntas de grieta agudas en probetas de tamaño adecuado para brindar un comportamiento elástico lineal. Es por ello que se deben seguir ciertas directrices a la hora de realizar tanto las entallas como las pregrietas en las probetas a ser ensayadas y deben respetarse algunas condiciones dimensionales en las probetas. La configuración adecuada de éstas para realizar los ensayos se esquematiza en la figura 10.1 [3].

En este trabajo las entallas se realizaron mediante maquinado con un hilo de diamante. A partir de estas entallas, las pregrietas se produjeron introduciendo y deslizando una hoja de afeitar nueva en cada entalla. La profundidad de la pregrietas producidas de esta forma debe ser dos veces mayor que el radio de la punta de la entalla.

En la figura 10.1, la dimensión “a” es la suma de la longitud de la entalla obtenida por maquinado más la longitud de la pregrieta obtenida a partir de ella.

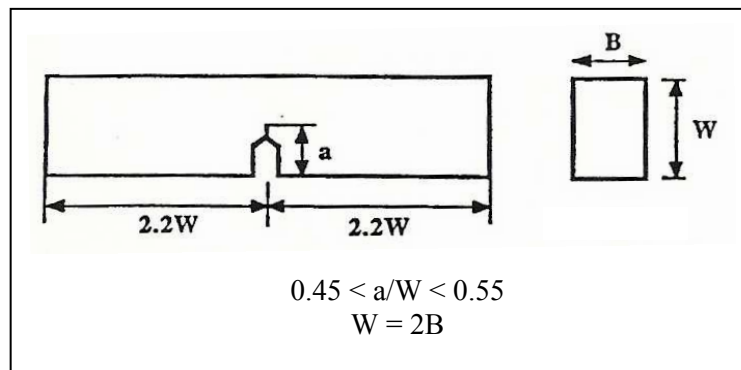


Figura 10.1.- Configuración de las probetas para realizar los ensayos de tenacidad a fractura de acuerdo a la norma ASTM: D 5045-99 [3].

De acuerdo a las directrices descritas se prepararon las probetas con unas dimensiones finales resumidas en la tabla 10.1.

Tabla 10.1.- Dimensiones finales de las probetas para los ensayos de tenacidad a fractura.

Dimensión	(mm)
Longitud de la probeta (L)	$\approx 50$
Espesor de la probeta (B)	$\approx 4,5$
Ancho de la probeta (W)	$\approx 10$
Longitud total de la grieta (a)	$\approx 4,5$

**(b) Ensayos de microdureza.-** Las probetas se prepararon de la misma forma que las probetas de tenacidad a fractura hasta completar los ciclos de curado y postcurado.

**(c) Ensayos de flexión en cuatro puntos en probetas con doble grieta.-** Las probetas se prepararon de la misma forma que las probetas de tenacidad a fractura hasta

completar los ciclos de curado y postcurado. A continuación éstas se cortaron, dando lugar a probetas rectangulares de 60 mm de largo, 10 mm de ancho y 3 mm de espesor, aproximadamente y finalmente se pulieron. Sobre las probetas así obtenidas se hicieron dos entallas con una sierra fina, situadas a una distancia de 5,6 mm a cada lado del centro de la probeta y de un radio aproximado de 100  $\mu\text{m}$ . A continuación se iniciaron dos grietas casi idénticas (pregrietas), insertando una cuchilla nueva en las entallas y dando pequeños golpes sobre las mismas. Las pregrietas deben hacerse con mucho cuidado, manteniendo una relación de 0,4 a 0,6 entre la longitud de la grieta y el ancho de la probeta. Por ello en estas probetas la longitud aproximada de las pregrietas fue de 5 mm. Además se deben tener en cuenta algunas otras consideraciones dimensionales, descritas en el apartado 2.9.2 del capítulo 2. La geometría de las probetas se muestra en la figura 10.2.

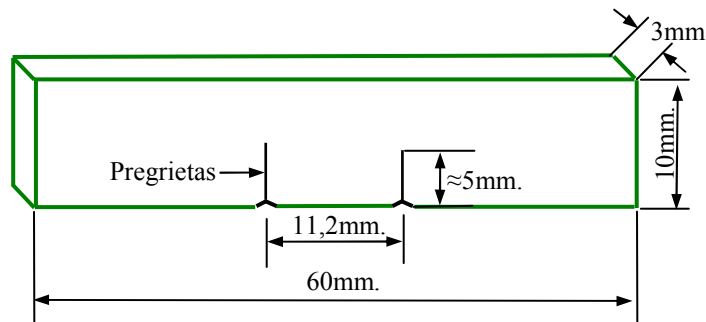


Figura 10.2.- Geometría de las probetas para los ensayos DN-4PB.

Estas probetas se sometieron a ensayos DN-4PB a partir de los cuales se obtuvieron dos regiones de análisis: las superficies de fractura y las grietas subcríticas detenidas, que fueron analizadas posteriormente mediante microscopía electrónica de barrido, SEM, y microscopía óptica, MO, respectivamente. A partir del análisis de ambas regiones se evaluó el efecto de la presencia y porcentaje de caolín en el material compuesto, en los mecanismos de refuerzo en términos de tenacidad a fractura de la matriz epoxídica.

El procedimiento de preparación de las muestras para su observación mediante MO se esquematiza en la figura 10.3. Primero se separa la región que contiene la grieta del resto de la probeta cortando con una sierra fina y el pedazo obtenido se pega con una cinta adhesiva de doble cara sobre un vidrio de microscopio cuadrado. A continuación la muestra se corta longitudinalmente por la mitad en una cortadora de precisión con una cuchilla de diamante. La superficie cortada se despeg del vidrio y a continuación se

pule con mucho cuidado hasta llegar a un grosor de entre 150 a 200  $\mu\text{m}$ . Esta muestra se pega nuevamente en un vidrio de microscopio con una resina transparente y a continuación se pule la otra cara de la muestra hasta alcanzar a un grosor menor o igual a 100  $\mu\text{m}$ . Una vez que se alcanza este grosor la muestra está lista para ser observada mediante microscopía óptica.

Para cortar longitudinalmente las muestras se empleó una cortadora Isomet 1000 de Buehler y se trabajó a una velocidad de 250 rpm. Para el pulido de las muestras se trabajó en una pulidora Abramin de Struers, a una velocidad de 150 rpm. Durante el pulido se empleó papel de lija de varios gramajes, desde 800 hasta 4000, a fin de conseguir un acabado fino.

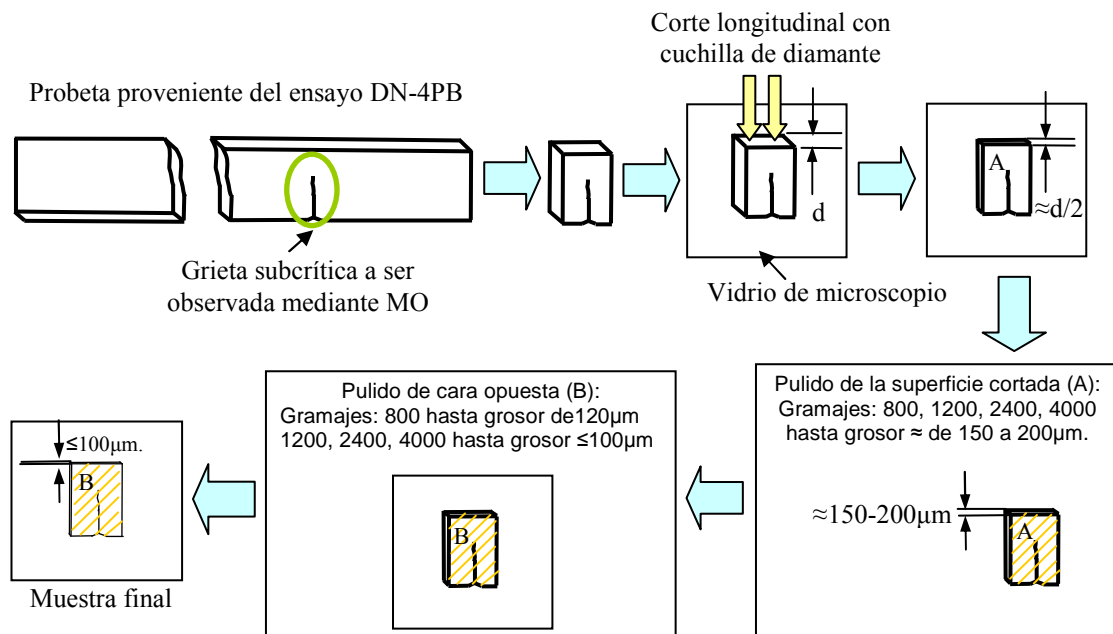


Figura 10.3.- Preparación de las muestras para su observación mediante microscopía óptica a partir de las probetas provenientes de los ensayos DN-4PB.

Para su observación mediante SEM las muestras se prepararon siguiendo el procedimiento esquematizado en la figura 10.4. El recubrimiento de las muestras se realizó con equipo para recubrir superficialmente las muestras con una fina capa de oro Cressington 208 MR.

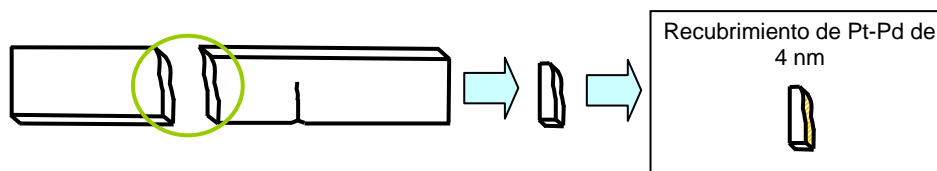


Figura 10.4.- Preparación de las muestras para su observación mediante SEM a partir de las probetas provenientes de los ensayos DN-4PB.

### 10.1.2.- Equipos y parámetros experimentales

#### 10.1.2.1.- Ensayos de tenacidad a fractura

La caracterización mecánica del sistema diepoxi-diamina y de los materiales nanocompuestos reforzados con el derivado C-EDA, se llevó a cabo a partir de ensayos de tenacidad a fractura, de acuerdo a la norma ASTM D5045-99 para materiales plásticos [3].

Se empleó una máquina de ensayos universal Shimadzu Autograph AG-I equipada con una célula de carga de 1kN. Los ensayos se efectuaron a temperatura ambiente, a una velocidad de 10 mm/min. Se determinaron dos parámetros: a) el factor de intensidad de tensiones crítico,  $K_{IC}$ , que es un parámetro indicativo de la resistencia del material a la fractura y b) la tasa crítica de liberación de energía,  $G_{IC}$ , parámetro que refleja la energía necesaria para que se produzca la fractura. Ambos valores se obtuvieron a partir de los resultados de los ensayos de flexión en tres puntos sobre las probetas de los distintos materiales estudiados.

La longitud de las grietas se midió sobre las imágenes obtenidas mediante microscopía óptica. Para ello se empleó un microscopio Olympus Europe y el programa “Image–Plus 5.0” para realizar el análisis de imagen.

Las probetas se colocaron en la máquina de ensayos universal de la forma que indica la figura 10.5, extraída de la norma ASTM D5045-99, donde  $W$  es la anchura de la probeta,  $S$  es la longitud entre los puntos de apoyo (sobre dos rodillos) de la probeta y  $D$  el diámetro de los rodillos. En este trabajo  $W \approx 10$  mm,  $S = 40$  mm y  $D = 5$  mm.



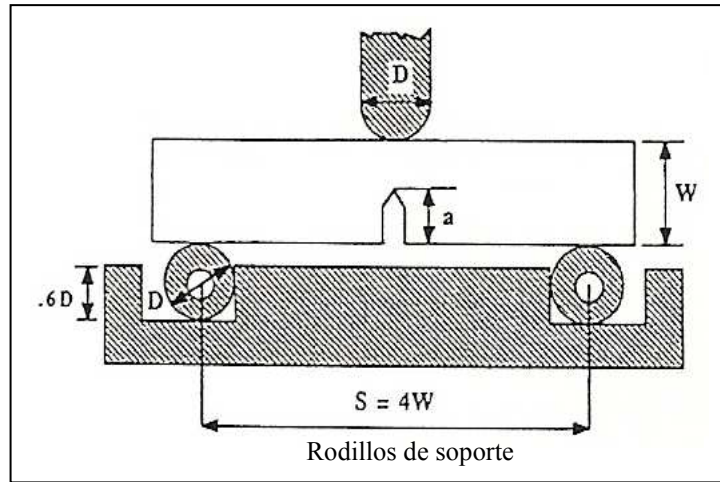


Figura 10.5.- Posición de las probetas en el equipo de ensayos universal para llevar a cabo los ensayos de tenacidad a fractura de acuerdo a la norma ASTM: D5045-99 [3].

La norma recomienda realizar al menos tres ensayos para cada sistema en estudio y en este trabajo se ensayaron cinco probetas de cada material, habiéndose obtenido los valores de  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$  para cada uno de ellos a partir del promedio de los datos obtenidos a partir de estas medidas.

El factor de intensidad de tensiones crítico,  $K_{IC}$ , y la tasa crítica de liberación de energía,  $G_{IC}$ , se calcularon a partir de las ecuaciones 2.25 – 2.27 del capítulo 2.

#### 10.1.2.2.- Ensayos de microdureza

Se llevaron a cabo ensayos de dureza universal Martens del sistema diepoxi-diamina y de los materiales nanocompuestos reforzados con caolín. La carga aplicada fue de 5 N durante 2 segundos, las velocidades de aplicación y remoción de la carga fueron de 1 mm/min y la velocidad en el punto de contacto del indentador con el material fue de 0,2 mm/min.

Para cada muestra se llevaron a cabo 9 medidas de microdureza a lo largo de las probetas, y los datos que se muestran en los resultados corresponden a los promedios de estas medidas.

A partir de estos ensayos se obtuvieron la dureza universal,  $H_U$ , el módulo de indentación,  $Y_{HU}$ , el trabajo total de indentación,  $W_{total}$ , el trabajo de penetración por

deformación elástica,  $W_{\text{elast}}$  y el trabajo de deformación plástica,  $W_{\text{plast}}$  en los distintos materiales. La norma DIN Standard 50359-1 define la dureza universal,  $H_U$ , como la fuerza empleada en el ensayo dividida entre el área de indentación aparente, bajo la fuerza aplicada durante la realización del ensayo y se expresa generalmente en  $\text{N/mm}^2$ . Por otro lado, el valor de  $Y_{H_U}$  se calcula a partir de la pendiente de la tangente de las curvas de indentación a la máxima fuerza aplicada y con la profundidad de indentación en milímetros, siendo comparable con el módulo de elasticidad del material. Las unidades de  $Y_{H_U}$  también suelen ser  $\text{N/mm}^2$  ó  $\text{kN/mm}^2$ . Las unidades del trabajo total, plástico y elástico de indentación se suelen expresar en  $\text{N}\cdot\text{mm}$ . En un ensayo de microdureza se mide la resistencia de un material a la deformación permanente, empleando un indentador que actúa sobre una superficie de tamaño micrométrico.

Las medidas se llevaron a cabo en una máquina Zwick/Roell, 2.5S1S WN:159229, con un control de movimiento del cabezal WN:159229, un sensor de fuerza ID:0WN:159230 2.5 kN y un cabezal de medida de dureza universal ID:25 WN:159231.

### 10.1.2.3.- Análisis fractográfico

**(a) Ensayo de flexión en cuatro puntos en probetas con doble grieta.-** El ensayo de flexión en cuatro puntos en probetas con doble grieta (DN-4PB) y cuyos fundamentos se explican en el apartado 2.9.2 del capítulo 2, se ha empleado en el presente trabajo con el objetivo de investigar los mecanismos de refuerzo en términos de tenacidad a fractura en los sistemas compuestos epoxi + C-EDA. Los ensayos de flexión se llevaron a cabo en una máquina de ensayos universal Instron 44 II.vi. a temperatura ambiente y una velocidad de 0,508 mm/min. La posición de las probetas en el máquina de ensayos universal se muestra en la figura 2.17 del capítulo 2.

**(b) Microscopía óptica (MO).-** Se utilizó un microscopio Olympus B202 conectado a un ordenador con un software Graphics Series “Viewsonic” G220f, de adquisición de imágenes. Se obtuvieron imágenes de las grietas subcríticas de cada uno de los materiales estudiados, a 4, 10 y 20 aumentos, y en distintas regiones de las mismas, para comparar su evolución.

**(c) Microscopía electrónica de barrido (SEM).-** Se empleó un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 600F y se utilizaron electrones secundarios para la observación

de las muestras. Se obtuvieron imágenes de 200, 800 y 4000 aumentos en distintas regiones de las superficies de fractura.

## 10.2.- Resultados y discusión

La tabla 10.2 es un resumen de los resultados obtenidos en los distintos ensayos realizados para estudiar las propiedades mecánicas de los materiales preparados en función de la presencia y porcentaje de C-EDA añadido a la matriz epoxídica. Esta tabla indica los valores de los parámetros  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$ , obtenidos a partir de los ensayos de tenacidad a fractura, los parámetros  $H_U$ ,  $Y_{H_U}$ ,  $W_{total}$ ,  $W_{plast.}$  y  $W_{elast.}$  determinados a partir de los ensayos de microdureza y los valores de  $T_g$  obtenidos mediante calorimetría diferencial de barrido (véase la columna A de la tabla 9.6 del capítulo 9) de los distintos materiales en función del porcentaje de C-EDA añadido a la matriz epoxídica.

Tabla 10.2.- Valores de  $T_g$ ,  $K_{IC}$ ,  $G_{IC}$ ,  $H_U$ ,  $Y_{H_U}$ ,  $W_{total}$ ,  $W_{plast.}$  y  $W_{elast.}$  de los materiales compuestos en función del porcentaje de C-EDA añadido a la matriz polimérica.

% C-EDA	$T_g$ (°C)	$K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	$G_{IC}$ (kJ/m <sup>2</sup> )	$Y_{H_U}$ (GPa o kN/mm <sup>2</sup> )	$H_U$ (N/mm <sup>2</sup> )	$W_{total}$ (mJ)	$W_{plast}$ (mJ)	$W_{elast}$ (mJ)
0	121	0,97 ± 0,06	0,27±0,01	3,1 ± 0,1	216 ± 11	0,07 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,03 ± 0,01
0,5	124	1,00 ± 0,10	0,29±0,01	3,1 ± 0,1	212 ± 13	0,07 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,03 ± 0,01
1	123	1,00 ± 0,06	0,31±0,01	3,1 ± 0,1	209 ± 8	0,07 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,03 ± 0,01
2	123	1,20 ± 0,10	0,37±0,01	3,1 ± 0,1	208 ± 10	0,07 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,03 ± 0,01

A continuación se analizarán los resultados reflejados en la tabla 10.2 para cada uno de los ensayos realizados.

### 10.2.1.- Ensayos de tenacidad a fractura

Los ensayos de flexión en tres puntos permitieron obtener las curvas fuerza-desplazamiento de los distintos materiales estudiados.

A título ilustrativo en la figura 10.6 se muestran ejemplos de estas curvas para los materiales de matriz tipo epoxi reforzados con 0%; 0,5%; 1% y 2% en peso de C-EDA.

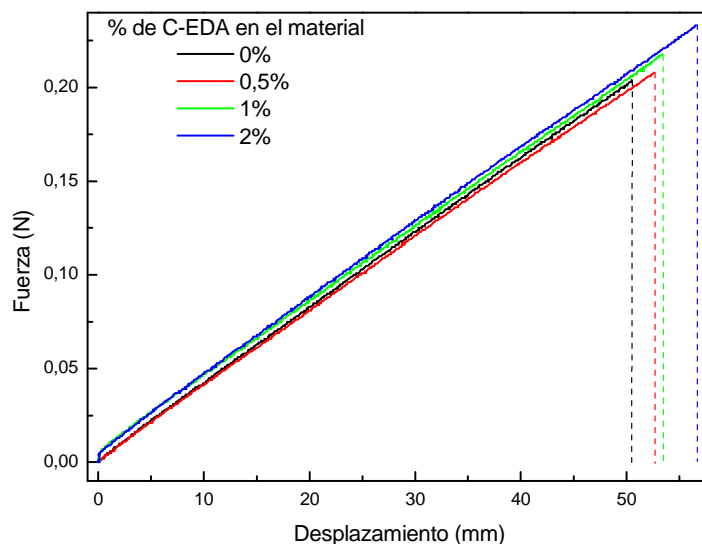


Figura 10.6.- Curvas típicas obtenidas a partir de los ensayos de flexión en tres puntos, que muestran la fuerza aplicada (N) frente al desplazamiento (mm) de la resina epoxi con 0% (negro); 0,5% (rojo); 1% (verde) y 2% (azul) en peso de C-EDA.

La forma de las curvas que se muestran en la figura 10.6 refleja el comportamiento frágil de estos materiales, ya que en general son rectas y no se observan regiones que reflejen la deformación plástica de los materiales antes de su rotura.

A partir de estos ensayos se calcularon los parámetros  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$ . En primer término, los valores de la tabla 10.2 muestran que  $K_{IC}$  no presenta diferencias significativas al variar el porcentaje de C-EDA de 0 a 2% en peso en la matriz polimérica si consideramos la desviación estándar de los datos. Sin embargo, si se representan estos valores en función del porcentaje de C-EDA en la matriz polimérica, como muestra la figura 10.7, parece que  $K_{IC}$  tiende a aumentar con el porcentaje de C-EDA en el material, en el intervalo de concentraciones analizado (de 0 a 2% en peso de C-EDA).

Por otro lado, se calcularon los valores de  $G_{IC}$  a partir de la ecuación 2.27 del capítulo 2, y para ello se reemplazó el valor del módulo de tensión,  $E$ , por el del módulo de indentación,  $Y_{HU}$ , obtenido a partir de ensayos de microdureza como una aproximación, con el objetivo de comparar el parámetro  $G_{IC}$  de los materiales en estudio. Los valores de  $G_{IC}$  obtenidos de esta manera son los que se muestran en la tabla 10.2. Se observa que este parámetro sigue un comportamiento similar al de  $K_{IC}$ , en el sentido de que si se representan los datos en función del porcentaje de C-EDA añadido a la matriz, tal como

muestra la figura 10.8, los valores de  $G_{IC}$  tienden a aumentar junto con el porcentaje de refuerzo en la matriz epoxídica.

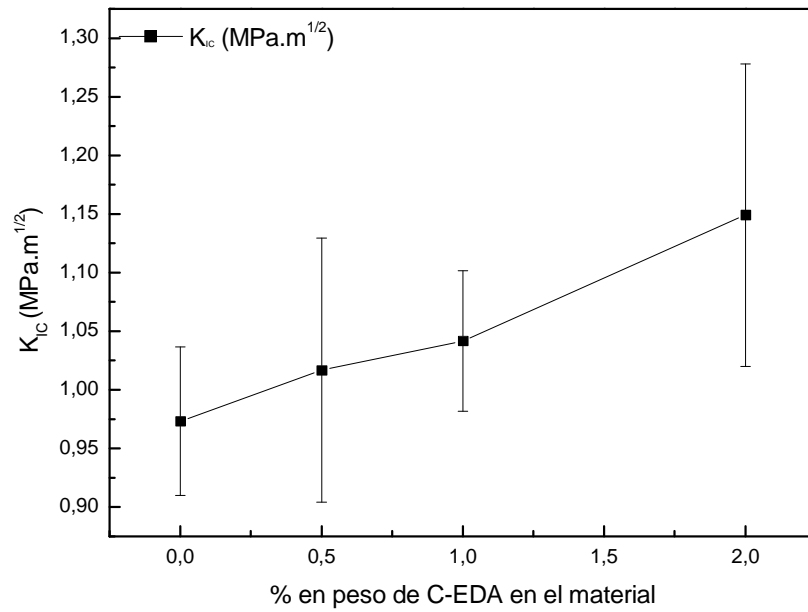


Figura 10.7.- Valores de  $K_{IC}$  en función del porcentaje de C-EDA en la matriz polimérica epoxi.

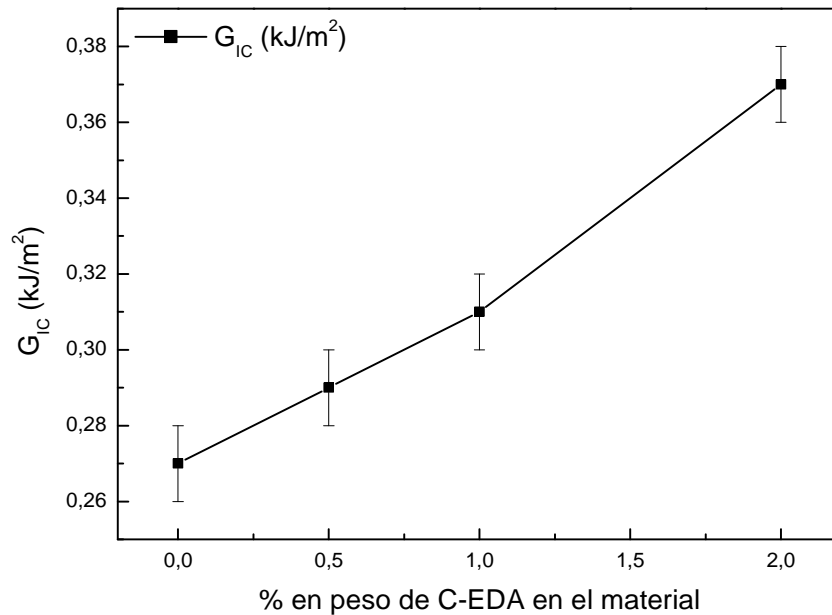


Figura 10.8.- Valores de  $G_{IC}$  en función del porcentaje de C-EDA en la matriz polimérica epoxi.

Estos resultados sugieren que la presencia del derivado C-EDA aumenta la resistencia del material en términos de tenacidad a fractura, y que es necesaria una mayor cantidad

de energía para que se produzca la fractura del material cuando está presente el derivado de caolín. Este efecto parece aumentar con el porcentaje de C-EDA añadido a la matriz polimérica, al menos en el intervalo considerado que va desde 0,5% a 2% en peso de C-EDA.

Boo y col. [4] estudiaron la variación de las propiedades mecánicas de materiales nanocompuestos de matriz tipo epoxi reforzados con  $\alpha$ -ZrP (un compuesto laminar sintético de estructura similar a la de las arcillas) en función del grado de exfoliación del refuerzo. Encontraron que no existen diferencias significativas entre los valores de  $K_{IC}$  del polímero sin refuerzo ( $0,72 \pm 0,02 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ) y con un 2% en volumen de  $\alpha$ -ZrP cuando existe una exfoliación moderada ( $0,79 \pm 0,04 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ) y exfoliación buena ( $0,76 \pm 0,05 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ) del mismo. En contraste, cuando el grado de exfoliación es pobre, el valor de  $K_{IC}$  disminuye algo ( $0,64 \pm 0,05 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ) respecto al del polímero sin refuerzo. Estos resultados sugieren por tanto que, en el presente trabajo de investigación, el derivado de caolín C-EDA ha alcanzado un grado de exfoliación suficiente para, al menos, mantener el valor de  $K_{IC}$  inicial del polímero en base epoxi (tabla 10.2). Por otra parte, Fellahi y col. [5] estudiaron un material compuesto de matriz epoxídica relleno con caolín y encontraron que el parámetro  $K_{IC}$  aumentaba al aumentar el contenido de caolín en la matriz de  $0,91 \text{ MPa.m}^{1/2}$  en la matriz sin refuerzo a aproximadamente  $1,65 \text{ MPa.m}^{1/2}$  en el material con 5 phr de caolín (5 partes de caolín por cada 100 de resina, correspondientes a un 4,76 % en peso de refuerzo). Si se hace una interpolación, se puede estimar que al añadir un 2% en peso de caolín el valor de  $K_{IC}$  debería ser aproximadamente  $1,2 \text{ MPa.m}^{1/2}$ , que coincide con el valor mostrado en la tabla 10.2 para el material con un 2% en peso de caolín. En estos dos trabajos [4,5] el material compuesto presentó aglomerados del refuerzo de tamaño micrométrico en la matriz epoxi, de forma similar a lo observado en los materiales preparados en este trabajo de investigación.

Asimismo, V. Hoa y col. [6] determinaron los parámetros  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$  en matrices tetrafuncionales de tipo epoxi reforzadas con una montmorillonita amino-modificada y observaron un aumento casi lineal de  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$  al aumentar el porcentaje de refuerzo en la matriz y porcentajes de aumento similares a los observados en este trabajo. Por otro lado, H. Zhang y col. [7] estudiaron la tenacidad a fractura de matrices tipo epoxi de Bisfenol-F rellenas con nanosílice, empleando un anhídrido ácido como agente de

curado y también observaron un incremento casi lineal de ambos parámetros al aumentar el porcentaje de refuerzo en la matriz polimérica, aunque los valores iniciales de  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$  de la resina epoxi sin refuerzo en este caso,  $0,64 \pm 0,07 \text{ MPa m}^{1/2}$  y  $0,12 \text{ kJ/m}^2$ , respectivamente, fueron menores que los calculados en este trabajo.

Finalmente, otros autores encontraron resultados algo distintos. K.Y Rhee [8] estudiaron materiales nanocompuestos reforzados con montmorillonita modificada con un aminosilano, y publicaron que los valores de  $K_{IC}$  del material relleno con 10% en peso de arcilla disminuía un 52% respecto a la resina sin relleno.

La figura 10.9 muestra las imágenes de SEM de las superficies de fractura obtenidas a partir de los ensayos de flexión en tres puntos de la resina epoxi y de los materiales compuestos reforzados con 0,5%, 1% y 2% en peso de C-EDA, que corresponden a las figuras 10.9 (a), (b), (c) y (d), respectivamente. Las imágenes de la primera columna muestran las regiones de inicio de las fracturas, indicadas por las líneas segmentadas de color naranja. En la segunda columna se muestran ampliaciones de estas imágenes y en la tercera columna regiones más alejadas del inicio de las fracturas. Las fracturas avanzan de izquierda a derecha.

En principio se observa que el material sin refuerzo presenta una superficie de fractura relativamente lisa después del inicio de la fractura, distinta a la superficie rugosa de los materiales compuestos, como lo indican las imágenes de la tercera columna de la figura 10.9). La superficie de fractura observada en el polímero termoestable tipo epoxi es típica de un material que exhibe un comportamiento de fractura frágil [1,5], mientras que la rugosidad que muestran las superficies de fractura de los materiales compuestos indica la existencia de partículas de tamaños mayores a la escala nanométrica [1]. Estas diferencias implican que en los materiales compuestos el camino seguido por las grietas es más tortuoso, dificultando su propagación. A mayor número de aumentos, en todos los materiales se observan unas líneas que, en el caso de la resina epoxi sin refuerzo, son mucho más suaves y escasas. En contraste, en los materiales compuestos éstas parecen ser más profundas, están presentes en mayor número y se ven afectadas por la presencia de las micropartículas de caolín, como se observa en las figuras 10.9 (b), (c) y (d) de la tercera columna.

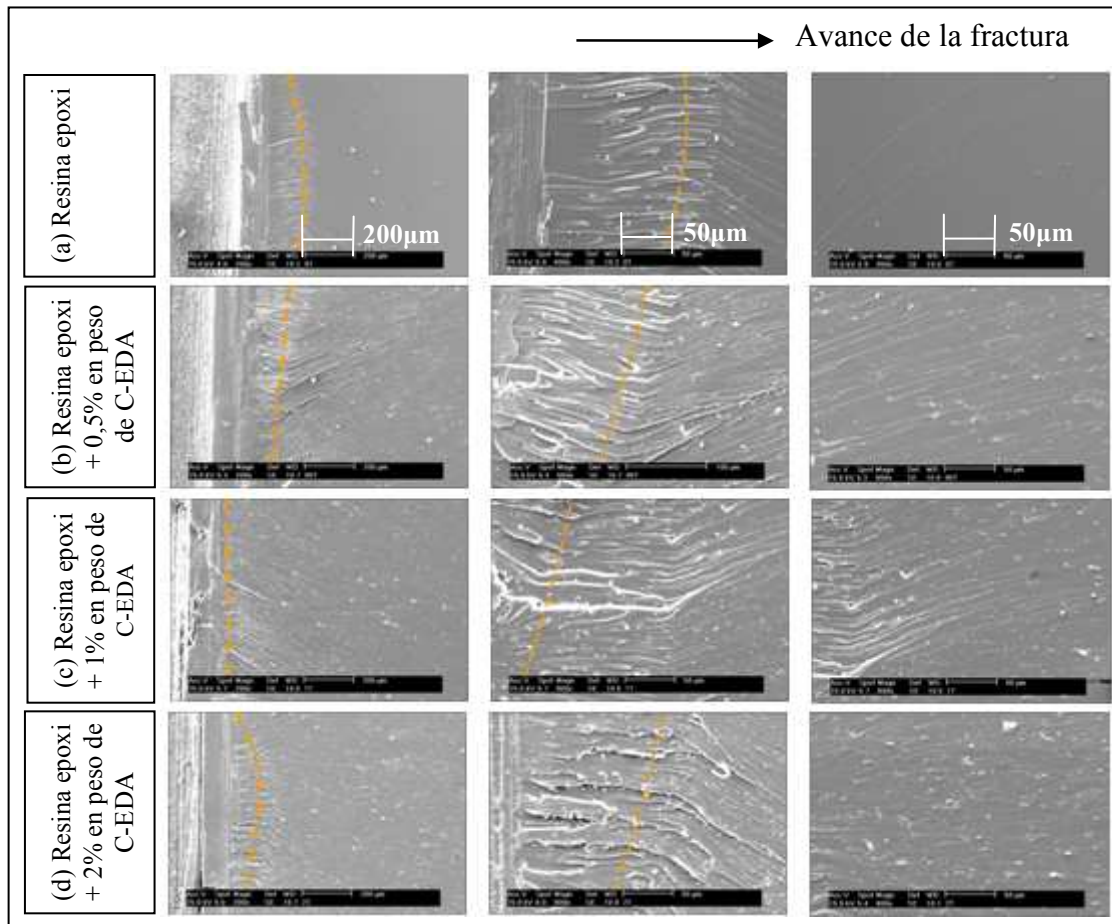


Figura 10.9.- Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de las superficies de fractura resultantes de los ensayos de flexión en tres puntos de (a) la resina epoxi y de los materiales compuestos con (b) 0,5%; (c) 1% y (d) 2% en peso de C-EDA.

En la figura 10.10 se muestran imágenes de SEM de las superficies de fractura de los materiales estudiados, a mayores aumentos, con el objetivo de apreciar mejor características de fractura adicionales presentes en los materiales compuestos respecto al material sin refuerzo.

Se observan, en primer término, agregados del derivado C-EDA, que afectan la superficie de fractura del material, estando vinculados a líneas de fractura, tal y como se observa en los ejemplos que se indican en esta figura. Asimismo, en los materiales compuestos se observaron otras características adicionales respecto al material sin refuerzo. La característica dominante son las “colas” asociadas a los agregados micrométricos del relleno. Por otra parte se observan algunos micro-cavidades, que podrían reflejar agregados de C-EDA arrancados durante la fractura del material.



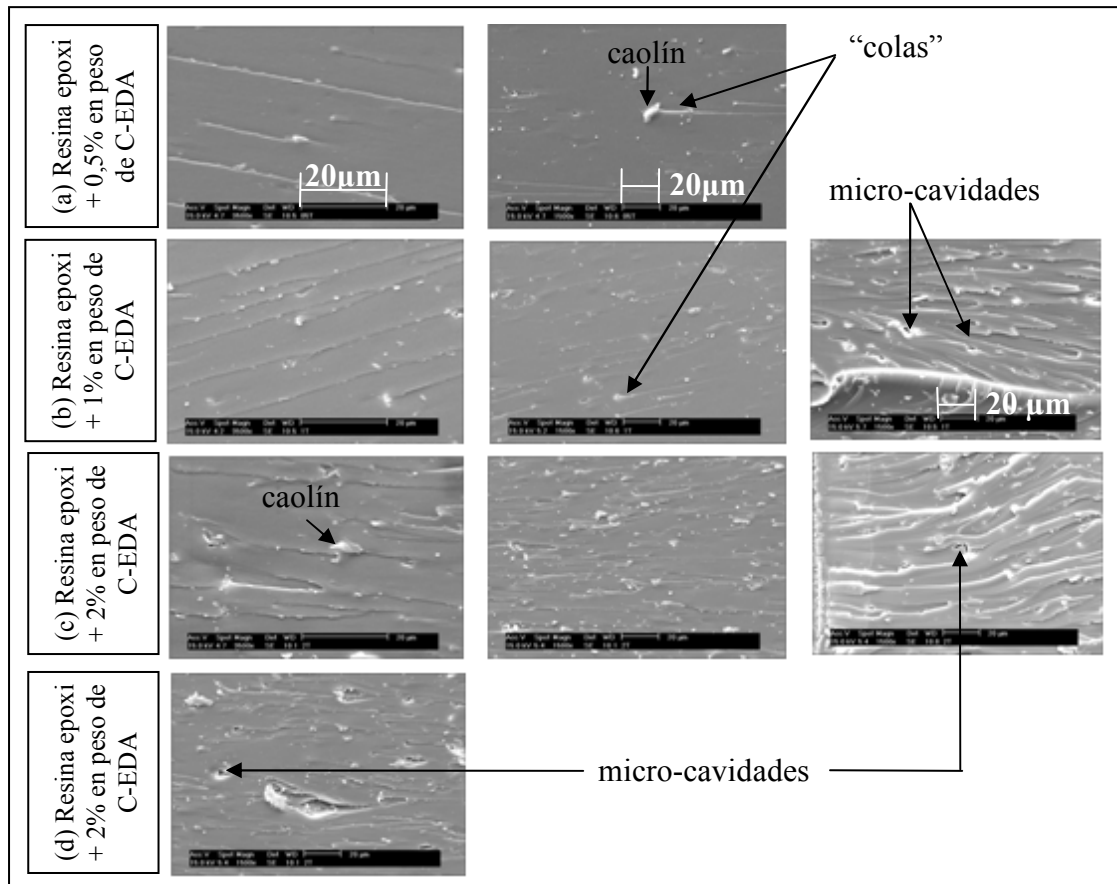


Figura 10.10.- Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de las superficies de fractura resultantes de los ensayos de flexión en tres puntos de los materiales compuestos con (a) 0,5%; (b) 1%; (c) y (d) 2% en peso de C-EDA.

Estos resultados se compararán con los resultados del análisis fractográfico realizado sobre las superficies de fractura obtenidas a partir de los ensayos DN-4PB y entonces se discutirán en profundidad las implicaciones de cada una de las características observadas en las superficies de fractura de los materiales compuestos y se analizarán los tipos de mecanismos de aumento de la tenacidad que actúan en este tipo de materiales.

### 10.2.2.- Ensayos de microdureza

A partir de los ensayos de microdureza se obtuvieron las curvas de indentación del polímero epoxi y de los materiales compuestos con 0,5%, 1% y 2% en peso de C-EDA. A modo de ejemplo, en la figura 10.11 se muestran las curvas de indentación de las medidas realizadas en una de las probetas de (a) la matriz epoxi y (b) del material con un 2% en peso de C-EDA. Durante el proceso de indentación sólo una parte del trabajo mecánico total,  $W_{total}$ , se consume en forma de trabajo de deformación plástica,  $W_{plast}$ ,

ya que cuando se retira la fuerza aplicada durante el ensayo, una parte del trabajo se libera como trabajo de deformación elástica inversa,  $W_{\text{elast}}$ . [9]. En la figura 10.11 se indican sobre las curvas de indentación las regiones que corresponderían a ambos tipos de trabajo,  $W_{\text{plast}}$  y  $W_{\text{elast}}$ .

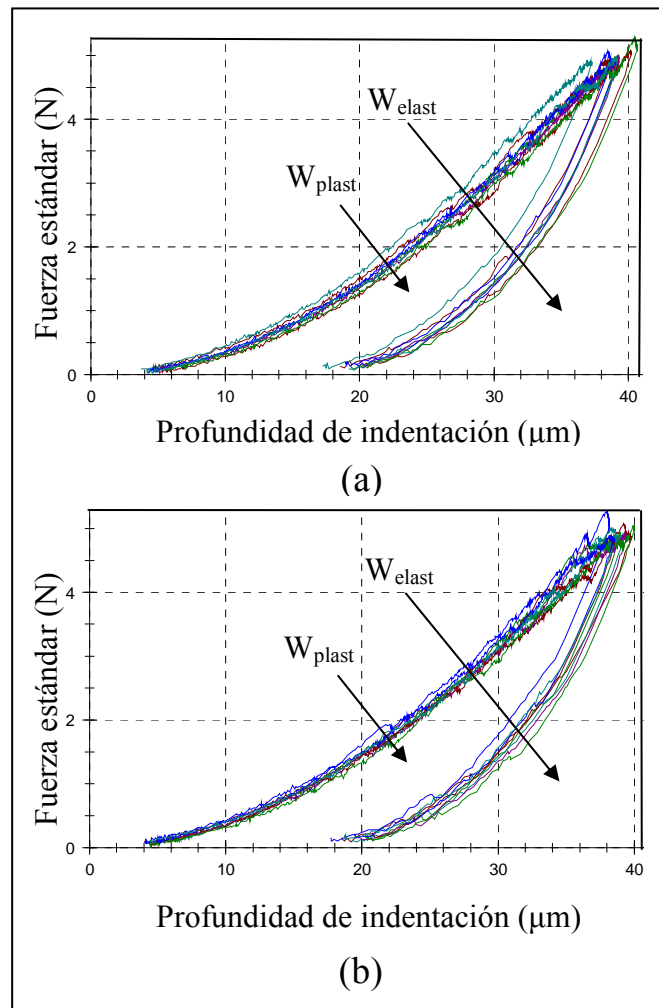


Figura 10.11.- Curvas de indentación obtenidas a partir de los ensayos de microdureza de (a) la resina epoxi y (b) el material compuesto con 2% en peso de C-EDA.

Las curvas de indentación observadas en la figura 10.11 son similares a las obtenidas para este tipo de materiales en otros trabajos de investigación, como por ejemplo el de J. González-Benito y col. [10], en que se estudiaron sistemas epoxi reforzados con partículas de PMMA rellenas con nanopartículas de sílice.

Considerando los valores de la dureza universal, HU que se muestran en la tabla 10.2 junto con su desviación estándar, se podría deducir en principio que la presencia del derivado C-EDA en los porcentajes considerados no afecta de forma significativa en la rigidez de los materiales estudiados. Si se representan los valores de HU en función del porcentaje de refuerzo en la matriz epoxídica, como en la figura 10.12, se observa una ligera tendencia descendente al aumentar el porcentaje de C-EDA en el material.

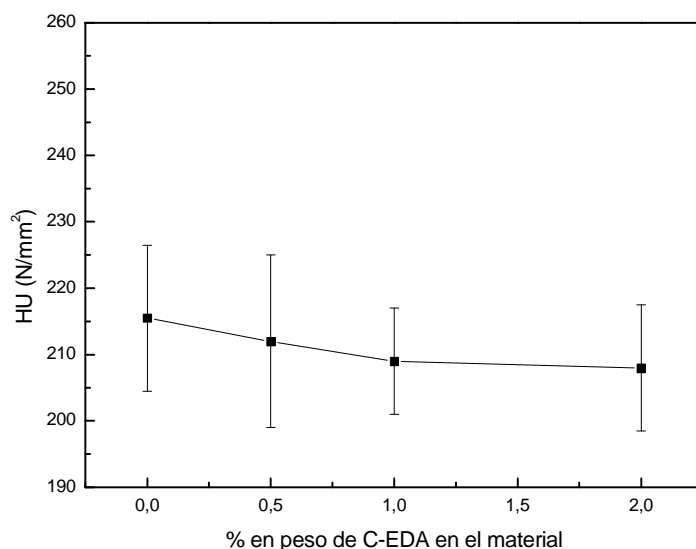


Figura 10.12.- Dureza Universal, HU, (en MPa = N/mm<sup>2</sup>) en función del porcentaje de C-EDA en la matriz polimérica epoxi.

Por otro lado, el módulo de indentación,  $Y_{HU}$ , cuyos valores se muestran en la tabla 10.2, es el mismo para todos los materiales estudiados. Es decir que en principio la adición del derivado C-EDA en el intervalo estudiado no afecta al módulo de la matriz epoxídica.

En la mayor parte de los trabajos consultados en bibliografía, se encontró que el módulo de tensión,  $E$ , de las matrices tipo epoxi, aumenta al incrementar el porcentaje de refuerzo en la matriz. Por ejemplo, Fellahi y col. [5] estudiaron la evolución del módulo de tensión,  $E$ , en materiales compuestos rellenos con caolín y encontraron que éste aumentaba linealmente con el contenido de caolín, desde  $1,85 \pm 0,08$  GPa en el material sin refuerzo hasta  $2,7 \pm 0,20$  GPa en el material compuesto con 30 phr de caolín (correspondiente a un 23,07% en peso de caolín). Haciendo una interpolación, se calcula

que el valor de  $E$  en el material con 2% en peso de caolín será aproximadamente 1,9 GPa, lo que representa un aumento del módulo de la matriz sin refuerzo de un 3,2 %. De acuerdo a estos resultados y teniendo en cuenta que de acuerdo a la norma DIN 50359-1, el módulo de elasticidad,  $E$ , y el módulo de indentación,  $Y_{HU}$ , son comparables, se ha calculado que el valor de  $Y_{HU}$  del material compuesto reforzado con 2% en peso de C-EDA en este trabajo debería estar alrededor de 3,2 GPa, valor que es muy próximo al valor del módulo de indentación,  $Y_{HU}$ , de la matriz, de 3,1 GPa, lo que estaría de acuerdo con los valores de  $Y_{HU}$  reflejados en la tabla 10.2.

Por otro lado, en el trabajo de Boo y col. [4] en el que se estudió la influencia del grado de exfoliación de  $\alpha$ -ZrP en las propiedades mecánicas de un material compuesto de matriz tipo epoxi, se encontró que cuando se adiciona un 2% en volumen de refuerzo, en los materiales compuestos en los que existe un grado de exfoliación bajo, moderado y bueno del refuerzo,  $E$  aumenta alrededor de un 8%, 28% y 51%, respectivamente, respecto al valor de  $E$  en la matriz sin refuerzo ( $2,9 \pm 0,05$  GPa). Zhao y Li [11] publicaron que el módulo de tensión de una matriz tipo epoxi aumentaba con la adición de nanopartículas de alúmina, debido al efecto rigidizador de las partículas. Por ejemplo, al añadir 1,5 phr. de nanopartículas el módulo aumentaba de  $2,86 \pm 0,05$  GPa en la matriz epoxi hasta  $3,07 \pm 0,07$  GPa.

Finalmente, González-Benito y col. [10] estudiaron materiales compuestos de matriz tipo epoxi reforzado con distintos porcentajes en peso de partículas de PMMA rellenas con nanopartículas de sílice y publicaron que en los materiales hasta con un 2% en peso de refuerzo, los valores de  $Y_{HU}$  y  $HU$  ( $Y_{HU} = 3,75 \pm 0,1$  kN/mm<sup>2</sup> y  $HU = 138 \pm 4$  N/mm<sup>2</sup>, para el material con 2% en peso de refuerzo) no variaban dentro del error experimental. Sin embargo, sin considerar el error, éstos eran menores que los valores correspondientes al de la matriz epoxi ( $Y_{HU} = 3,80 \pm 0,07$  kN/mm<sup>2</sup> y  $HU = 143 \pm 2$  N/mm<sup>2</sup>). Por otro lado los valores de  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$  tampoco presentaban diferencias significativas, ( $K_{IC} = 1,45 \pm 0,22$  MPa\*m<sup>1/2</sup> y  $G_{IC} = 0,49$  kJ/m<sup>2</sup> para el material con 2% en peso de refuerzo), aunque las tendencias parecieron ser ascendentes a partir de un 2% en peso de C-EDA, respecto a los valores de la matriz sin refuerzo ( $K_{IC} = 1,41 \pm 0,28$  MPa\*m<sup>1/2</sup> y  $G_{IC} = 0,47$  kJ/m<sup>2</sup>).

La no variación del módulo de indentación,  $Y_{HU}$ , respecto a la matriz sin relleno, en los materiales compuestos que contienen hasta un 2% en peso de C-EDA podría ser debido al balance existente entre los siguientes efectos: por un lado las partículas de caolín actuarían aumentando el módulo de la matriz epoxídica, ya que su módulo elástico,  $E$ , es alrededor de diez veces mayor (20 GPa) que el de la matriz polimérica [5] y, por otro, los agregados de caolín podrían estar actuando como centros concentradores de tensiones, contrarrestando el efecto previamente descrito. También es probable que al realizar los ensayos de microdureza el indentador no haya encontrado en la superficie de las probetas analizadas el efecto reforzante de las partículas de caolín.

Además, en la tabla 10.2 se observa que la adición del derivado C-EDA a la matriz en los porcentajes estudiados tampoco afecta a las componentes elástica y plástica del trabajo de penetración,  $W_{elast.}$  y  $W_{plast.}$ , y en consecuencia no afecta al trabajo total de indentación,  $W_{total}$ .

### **10.2.3.- Ensayos de flexión en cuatro puntos en probetas con doble grieta (DN-4PB)**

A partir de los ensayos DN-4PB se obtuvieron grietas subcríticas y superficies de fractura de la matriz epoxi con un 0%, 0,5%, 1% y 2% en peso de derivado C-EDA. Las grietas subcríticas se analizaron mediante microscopía óptica y las superficies de fractura mediante SEM, a fin de investigar la posible presencia y tipos de mecanismos de aumento de la tenacidad de la matriz polimérica debidos a la adición del caolín.

Existen muchos tipos de mecanismos de aumento de la tenacidad que pueden actuar alrededor de una grieta en propagación, en este tipo de materiales. Dependiendo de las condiciones del ensayo y de la naturaleza del polímero éstos pueden actuar solos, en conjunto, o secuencialmente. Entre estos mecanismos se pueden mencionar la deflexión de grietas, mecanismo que se caracteriza porque se producen pequeños cambios en la dirección de propagación de las grietas, la bifurcación de grietas, o los mecanismos denominados “shear banding”, “crazing” y “crack pinning” entre otros, que se describen a continuación. El mecanismo conocido como “shear banding” se caracteriza por la aparición en el material de regiones (bandas) en las cuales ha tenido lugar una gran deformación plástica localizada debida a tensiones tangenciales a la superficie del material. El mecanismo llamado “crazing” consiste en la formación de una red de finas grietas en la superficie del material. Este fenómeno con frecuencia precede a la fractura

en polímeros termoplásticos en estado vítreo y ocurre en regiones en las que se produce la fluencia del material de forma muy localizada, lo que conduce a la formación de micro-cavidades y pequeñas fibrillas. Cuando se aplica al material una tensión suficiente, las micro-cavidades crecen y empiezan a coalescer, originando la formación de grietas en el material. Las bandas de deformación plástica localizada y las grietas o “craze” se consideran imperfecciones internas del polímero.

Finalmente, el mecanismo conocido como “crack pinning” puede describirse de la siguiente forma: cuando la grieta encuentra partículas bien adheridas a la matriz polimérica se detiene temporalmente y tiende a arquearse entre las partículas, formando unas “colas” en frente de las partículas, tal como se muestra en el esquema de la figura 10.13 [1]. Como resultado, se crean nuevas superficies de fractura y se forman frentes de grieta no lineales que consumen energía adicional.

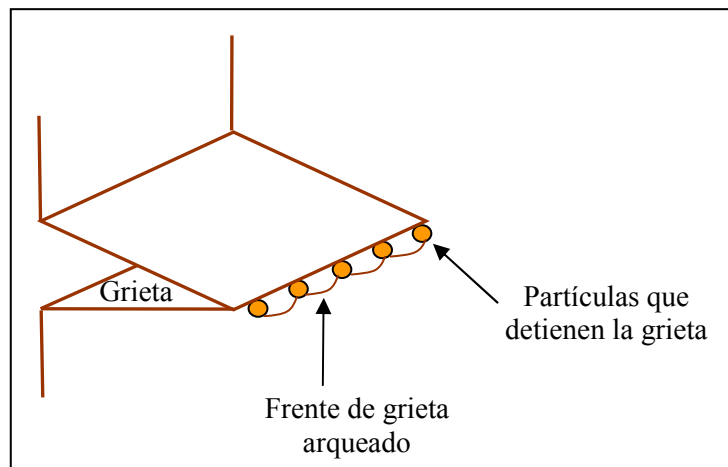


Figura 10.13.- Mecanismo de “crack pinning” en materiales nanocompuestos [1].

H.J. Sue indica que el tipo de mecanismo denominado “shear banding” es el más eficiente a la hora de aumentar la tenacidad de materiales poliméricos, seguido por los mecanismos de microgrietas, bifurcación y deflexión de grietas y los denominados “crack pinning” y “crazing” [12]. Mientras que la presencia de bandas de deformación plástica localizada produce incrementos de la tenacidad de un orden de magnitud, se ha publicado que mecanismos tales como la deflexión y bifurcación de grietas o “crack pinning” sólo producen un aumento fraccional de la tenacidad [12].

En la figura 10.14 se muestran detalles de las grietas subcríticas del polímero epoxi sin caolín (figura 10.14 (a)) y de los materiales compuestos con 0,5%, 1% y 2% en peso de C-EDA (figuras 10.14 (b), (c) y (d), respectivamente)).

Se observa que en el material sin refuerzo la grieta es recta, mientras que en los materiales compuestos existe una ligera deflexión de las grietas a lo largo de su recorrido y además son más delgadas que la primera.

El mecanismo de deflexión se produce debido a que la presencia del caolín perturba el frente de las grietas y altera su camino, de tal forma que éstas se propagan de forma tortuosa a lo largo de las interfases polímero – arcilla o desaglomerando los agregados de arcilla [1]. La consideración de este mecanismo concuerda con la morfología observada mediante SEM de los materiales compuestos reforzados con C-EDA, ya que en éstos se observaron algunos agregados de tamaño micrométrico que podrían estar actuando como puntos de concentración de tensiones.

Se ha publicado que si existe una cantidad suficiente de agregados, el camino de propagación de la grieta se altera en dichos sitios debido a que la grieta avanza a lo largo de las interfases existentes entre la matriz y el refuerzo inorgánico, sugiriendo la presencia de interfases débiles en el material, o deslaminando los aglomerados existentes [1,2,4, 13].

En la figura 10.15, se pueden ver imágenes de las grietas subcríticas del polímero epoxi con 0%, 0,5%, 1% y 2% en peso de C-EDA, en distintas regiones de las grietas (el avance de las grietas es de izquierda a derecha).

Al considerar el recorrido completo de las grietas mostrado en la figura, se observa en primer término que en todos los casos las puntas de grieta son rectas. Sin embargo, se aprecian diferencias en el recorrido de las mismas, tal como se describe a continuación.

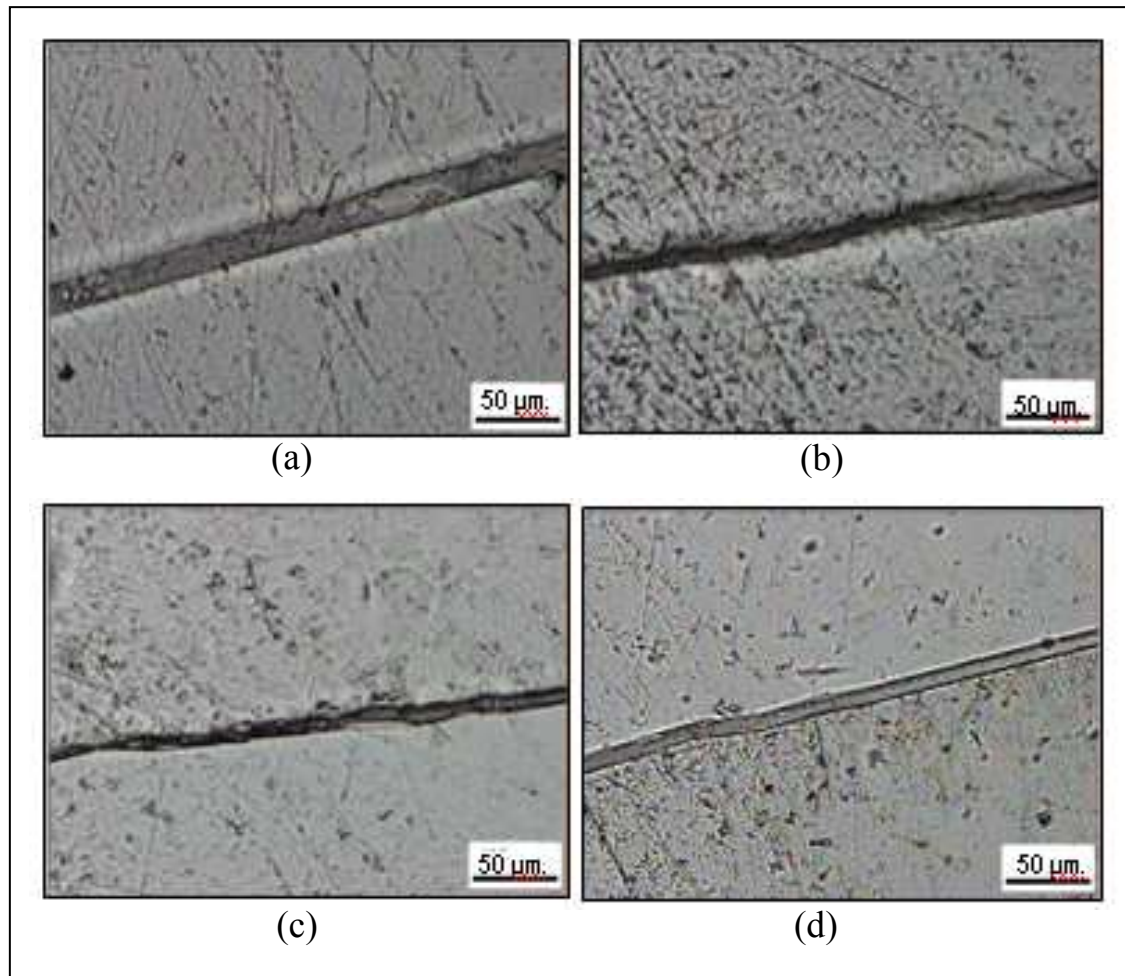


Figura 10.14.- Detalle de las grietas subcríticas resultantes de los ensayos DN-4PB, obtenidas mediante microscopía óptica, (a) del sistema epoxi y de los materiales compuestos con (b) 0,5%; (c) 1% y (d) 2% en peso de C-EDA.

Se observa que en el material sin refuerzo la grieta es recta de principio a fin (figura 10.15 (a)), reflejando la fragilidad inherente a este tipo de materiales, mientras que en los materiales compuestos se observan lo que parecen ser mecanismos de avance de grieta adicionales, como puede ser la deflexión y la bifurcación de las grietas. Estos mecanismos son más evidentes en las imágenes de los materiales reforzados con un 0,5% y un 1% de C-EDA. (figuras 10.15 (b) y (c)). Para que ocurran estos mecanismos, el refuerzo debe generar suficiente concentración de tensiones [12] y como las nanoláminas intercaladas débilmente o los agregados son sitios generadores de tensiones, estos mecanismos suelen presentarse en materiales compuestos en los que las nanoláminas que actúan como refuerzo no se encuentran dispersas de forma homogénea en la matriz epoxídica [4]. Boo y col. han publicado que las láminas aglomeradas o intercaladas actúan como defectos del material, pudiendo conducir a una disminución de



$K_{IC}$  [4]. Sin embargo, en el caso de los materiales compuestos reforzados con el derivado C-EDA, el efecto de la presencia de agregados micrométricos en la matriz no ha conducido a una disminución de  $K_{IC}$ . Por el contrario, se observó una tendencia ascendente de los valores al aumentar al porcentaje de caolín añadido a la matriz epoxídica, como se observa en la figura 10.7.

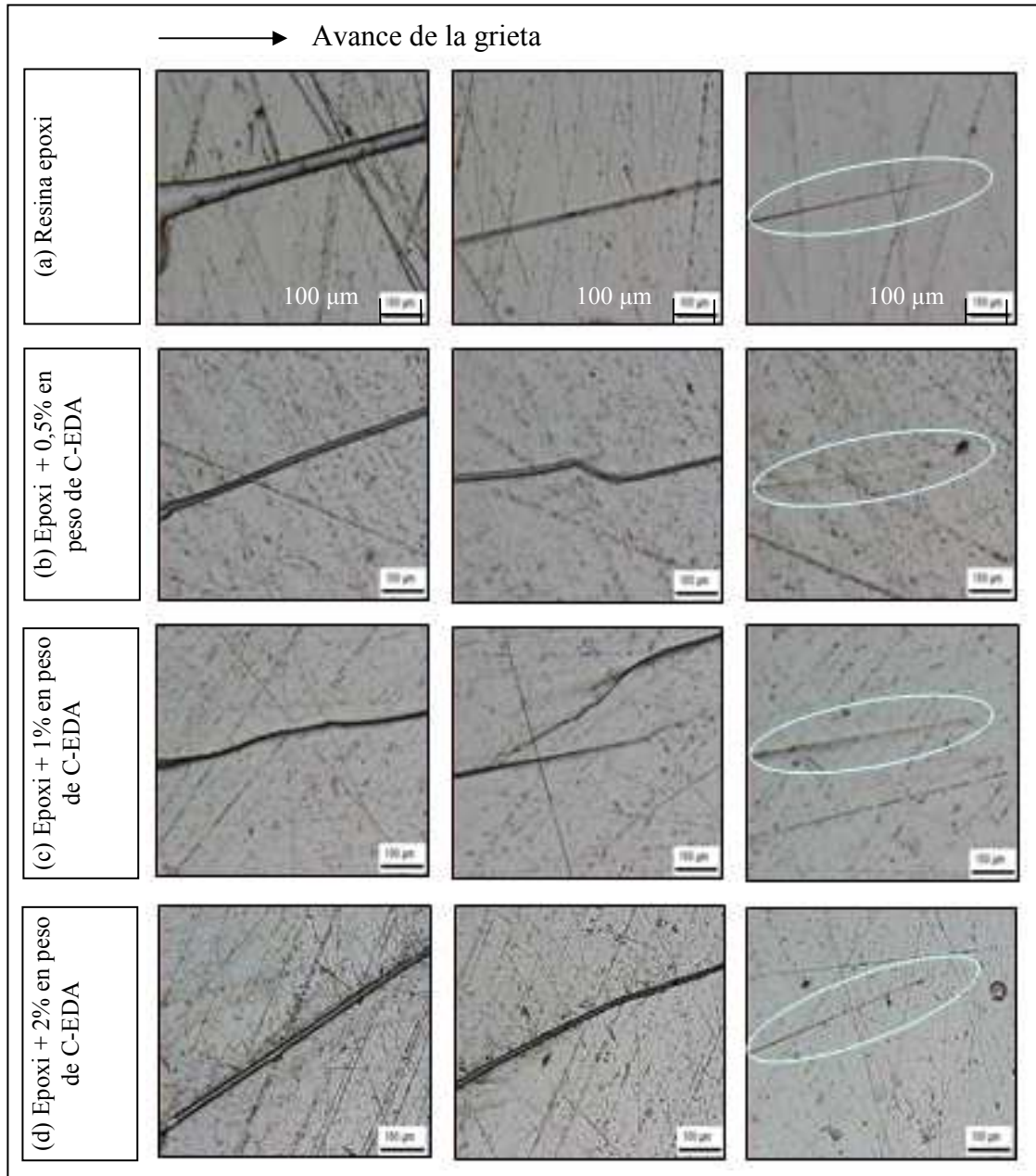


Figura 10.15.- Imágenes obtenidas mediante microscopía óptica de las grietas subcríticas resultantes de los ensayos DN-4PB, (a) del sistema epoxi y de los materiales compuestos con (b) 0,5%; (c) 1% y (d) 2% en peso de C-EDA.

Se ha publicado que tanto la deflexión como la bifurcación de grietas son mecanismos que pueden mejorar la tenacidad a fractura de la matriz polimérica, pero de forma limitada en comparación con mecanismos más efectivos como ser la formación de bandas de deformación plástica localizada o el mecanismo denominado “crazing” [2,4], por lo que en principio estos resultados sugieren que el refuerzo empleado, C-EDA, podría incrementar la tenacidad a fractura de la matriz epoxídica, aunque no de forma significativa, lo que coincide con los resultados de los ensayos de tenacidad a fractura, mostrados en la tabla 10.2. Con objeto de confirmar si el mecanismo de deflexión de grieta opera en los materiales compuestos estudiados y de cuantificar su contribución a la disipación de la energía de fractura se utilizó la ecuación 10.1 [7].

$$\Delta G_{IC} = 3\gamma_m V_p / 2 \quad (10.1)$$

Donde  $\Delta G_{IC}$  es el incremento de  $G_{IC}$ ,  $V_p$  = fracción en volumen de partículas en el material y  $\gamma_m$  es la energía de fractura específica de la matriz. En el caso de polímeros termoestables epoxi rellenos con partículas, se puede considerar el valor de  $\gamma_m$  como la mitad del valor del parámetro  $G_{IC}$  [7]. La figura 10.16 muestra el incremento de  $G_{IC}$  obtenido experimentalmente (véase la tabla 10.2) y calculado a partir de la ecuación 10.1. Como se puede observar los valores experimentales son mayores a los calculados, indicando que el mecanismo de deflexión de grieta contribuye de forma minoritaria al aumento de la tenacidad a fractura de los materiales compuestos.

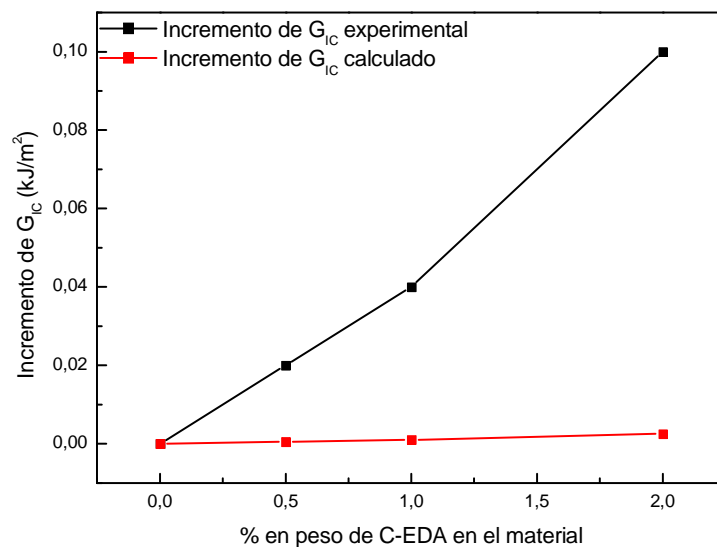


Figura 10.16.- Incremento de  $G_{IC}$  en función del % de C-EDA en la matriz. Ensayos de flexión en tres puntos (negro), datos obtenidos a partir de ecuación 10.1 (rojo).

A continuación se llevará a cabo el análisis fractográfico de los distintos materiales. Para ello, se emplearon las superficies de fractura obtenidas en los ensayos DN-4PB. Estos resultados se compararán con las superficies de fractura obtenidas en los ensayos de tenacidad a fractura y a partir de estos resultados se analizará la presencia de mecanismos adicionales de refuerzo en términos de tenacidad en los sistemas compuestos estudiados.

En la figura 10.17 se muestran las micrografías de SEM de las superficies de fractura obtenidas a partir de los ensayos DN-4PB, de los materiales compuestos con un 0%, 0,5%, 1% y 2% en peso de C-EDA, correspondientes a las figuras 10.17 (a), (b), (c) y (d), respectivamente, en distintas regiones de la superficie de fractura (la fractura avanza de izquierda a derecha).

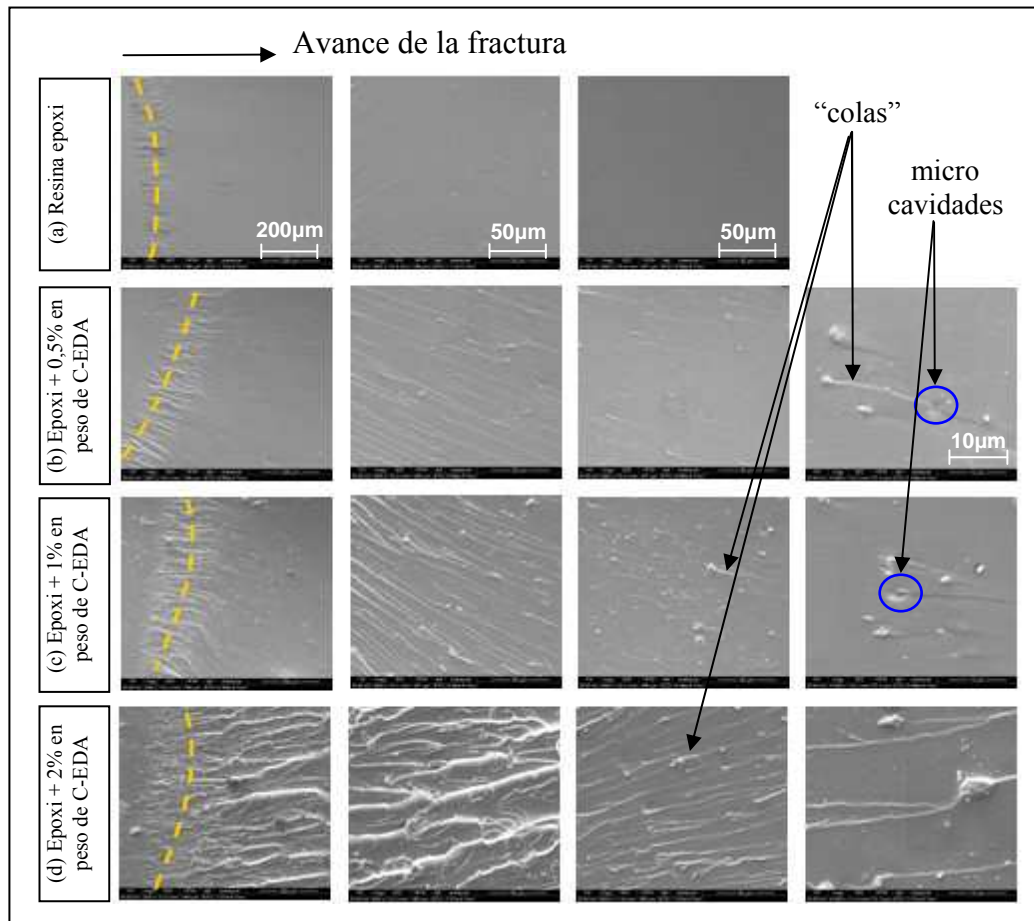


Figura 10.17.- Imágenes obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido de las superficies de fractura resultantes de los ensayos DN-4PB, de (a) la resina epoxi y de los materiales compuestos con (b) 0,5%; (c) 1% y (d) 2% en peso de C-EDA.

Como en el caso de las superficies de fractura obtenidas a partir de los ensayos de flexión en tres puntos, se observa que el polímero termoestable epoxi tiene una superficie lisa, propia de materiales frágiles [5] y que los materiales compuestos presentan características adicionales, que otorgan un aspecto rugoso a sus superficies de fractura. Asimismo, las líneas que se observan en el material sin refuerzo se extienden hasta una cierta distancia a partir del inicio de la fractura, y luego desaparecen. En contraste, en los materiales compuestos estas líneas se extienden hasta el final de las superficies de fractura y parecen verse afectadas por la presencia de los agregados del relleno. Estas características reflejan las diferencias observadas en el avance de las grietas e implican que en los materiales compuestos el camino seguido por las grietas es más tortuoso, dificultando su propagación.

Por otro lado, en las superficies de fractura de los materiales compuestos se observan características de fractura adicionales, similares a las de las superficies de fractura provenientes de los ensayos de flexión en tres puntos. Entre estas se pueden mencionar las siguientes: a) Unas “colas” asociadas a los agregados micrométricos del derivado C-EDA y b) Algunas micro-cavidades que parecen provenir de agregados de C-EDA arrancados durante la fractura de los materiales.

La presencia de las colas asociadas a los agregados del refuerzo puede relacionarse con el mecanismo conocido como “crack pinning” [1, 12], que fue descrito previamente. Se puede observar un esquema de este mecanismo en la figura 10.13.

Liu y col. [14] estudiaron las superficies de fractura de sistemas basados en matrices epoxi reforzados con arcillas modificadas orgánicamente, y observaron la presencia de numerosas colas y pocas micro-cavidades en los materiales compuestos, tal y como se ha observado en los materiales compuestos bajo estudio en este trabajo de investigación. Este resultado se ha asociado a que el polímero epoxi se encuentra bien intercalado entre las láminas de arcilla y a la existencia de una buena adhesión interfacial entre ellos, dando como resultado la formación de agregados rígidos y bien adheridos. Estos autores vincularon estas características de fractura con el mecanismo de “crack pinning”. H. Sue ha publicado que este mecanismo no afectaría significativamente a la tenacidad de las matrices tipo epoxi [12], lo cual estaría de acuerdo con los resultados de los ensayos de

tenacidad a fractura realizados (véase tabla 10.2), que muestran que el parámetro  $K_{IC}$  no varía de forma significativa.

Fellahi y col. [5] estudiaron materiales compuestos de matriz epoxídica rellenos con distintos porcentajes de caolín e indicaron que la tenacidad a fractura aumenta junto con el porcentaje de caolín añadido a la matriz, justificando éste comportamiento a la presencia en el material de una posible deformación plástica localizada, inducida por las partículas de caolín, las cuales habrían originado el mecanismo de “crack pinning”. Asimismo, estos autores publicaron que la adición de caolín impide un curado completo de la matriz epoxídica, como también se ha indicado en este trabajo, reduciéndose por tanto la fragilidad de la matriz y, en consecuencia, aumentando su tenacidad.

Por otro lado, la presencia de las micro-cavidades en los materiales compuestos, podría provenir de la extracción de agregados de C-EDA durante la fractura del material. Además estas micro-cavidades podrían actuar como puntos concentradores de tensiones, relacionándose por lo tanto con la presencia de mecanismos más efectivos de aumento de la tenacidad como puede ser la deformación plástica localizada de la matriz polimérica [5,7], que absorbe una cantidad significativa de energía antes de que se produzca la fractura final del material [1], o con el mecanismo de deformación denominado “crazing”, que a su vez puede conducir a la formación de microgrietas en el material [15].

Sin embargo, los resultados de los ensayos de tenacidad a fractura no indican un aumento importante de la tenacidad a fractura en los materiales compuestos respecto a la matriz sin refuerzo, lo que indicaría que el efecto que predomina en estos materiales es el de las denominadas “colas”, asociadas a la presencia del refuerzo en estos materiales compuestos y que se relacionan al mecanismo conocido como “crack pinning”.

### 10.3.- Conclusiones

- Se han estudiado las propiedades mecánicas de materiales compuestos de matriz tipo epoxi reforzados con el amino derivado de caolín, C-EDA y se ha llevado a cabo un análisis fractográfico de estos materiales, analizándose el efecto de la presencia y

porcentaje del refuerzo añadido en las propiedades y características de fractura observadas en la matriz polimérica epoxi.

- Los resultados indican que la adición del derivado C-EDA en la matriz no afecta de forma significativa a la tenacidad a fractura,  $K_{IC}$ . Sin embargo, los valores tienden a aumentar con el porcentaje de caolín añadido a la matriz, observándose la misma tendencia en el parámetro,  $G_{IC}$ . Estos resultados sugieren que la presencia del derivado C-EDA aumenta la resistencia del material a la fractura, efecto que parece aumentar con el contenido de C-EDA en la matriz.

La presencia del derivado C-EDA en el intervalo analizado, no afecta de forma significativa la dureza universal,  $HU$ , de la matriz polimérica. Sin embargo, esta tiende a disminuir al aumentar el porcentaje de C-EDA en la matriz. El módulo de indentación,  $Y_{HU}$ , de la matriz epoxídica no se ve afectado por la adición del derivado C-EDA en los porcentajes estudiados. Este resultado podría deberse al balance existente entre el efecto que produce, por un lado, la adición de partículas de mayor módulo que la matriz, lo que conduciría a un aumento del módulo del material y por otro lado, la presencia de los agregados de caolín, que podrían estar actuando como centros concentradores de tensiones, en detrimento del módulo del material. Asimismo es probable que al llevar a cabo los ensayos de microdureza el indentador no haya encontrado en la superficie de los materiales las partículas de caolín, y por tanto su efecto reforzante no se haya reflejado en estos ensayos. Se encontró que la adición del derivado C-EDA en la matriz, en los porcentajes estudiados, tampoco afecta a las componentes elástica y plástica del trabajo de penetración,  $W_{elast.}$  y  $W_{plast.}$ , y por ende no afecta al trabajo total de indentación,  $W_{total}$ .

- Se compararon los resultados del análisis fractográfico de los materiales estudiados, obtenidos a partir de los ensayos de tenacidad a fractura y DN-4PB. Las superficies de fractura del polímero epoxi presentaron las características típicas de un material frágil, mientras que las características de los materiales compuestos revelaron la presencia de agregados micrométricos del refuerzo. Las observaciones sugieren que estos agregados actúan dificultando la propagación de las grietas en los materiales compuestos. Los resultados indican que en los materiales compuestos de matriz

epoxi reforzados con C-EDA, en los porcentajes estudiados, el caolín absorbe parte de la energía de fractura en el material a través de la actuación de algunos mecanismos de aumento de la tenacidad.

- Se ha observado la presencia del mecanismo de deflexión de grietas, pero los resultados indican que su contribución a la fractura de los materiales compuestos es minoritaria. El mecanismo que parece dominar la fractura es el denominado “crack pinning”, cuya presencia está de acuerdo con los resultados obtenidos si se tienen en cuenta los estudios publicados en los que se dice que este mecanismo no mejora significativamente la tenacidad a fractura de matrices tipo epoxi, tal como sucede en el presente trabajo, aunque la tendencia de los valores de  $K_{IC}$  y  $G_{IC}$  es ascendente al aumentar el contenido de C-EDA en la matriz epoxídica.

## REFERENCIAS

- [1] W.J. Boo, J. Liu y HJ. Sue, *Materials Science and Technology*, 22, 829 (2006).
- [2] W.J. Boo, L. Sun, GL. Warren y col., *Polymer*, 48, 1075 (2007).
- [3] Norma ASTM: D 5045-99. “Standard Test Methods for Plane-Strain Fracture Toughness and Strain Energy Release Rate of Plastic Materials.
- [4] W.J. Boo, L. Sun, J. Liu y col., *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 45, 1459 (2007).
- [5] S. Fellahi, N. Chikhi y M. Bakar, *Journal of Applied Polymer Science*, 82, 861 (2001).
- [6] W.L. Suong, V. Hoa y M. Pugh, *Composites Science and Technology*, 65, 2364 (2005).
- [7] H. Zhang, L. Tang, Z. Zhang y col., *Polymer*, 49, 3816 (2008).
- [8] S.R. Ha, K.Y. Rhee, H.Ch. Kim y col., *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 313-314, 112 (2008).
- [9] Norma DIN: 50359-1. “Testing of metallic materials. Universal hardness test. Part 1: Test Method”.
- [10] P.D. Castrillo, D. Olmos y J.González-Benito, *Journal of Applied Polymer Science*, 111, 2062 (2009).
- [11] H. Zhao y R.K.Y. Li, *Composites Part A*, 39, 602 (2008).
- [12] H.J Sue, *Polymer Engineering and Science*, 31, 275 (1991).
- [13] W.J. Boo, LY. Sun, J. Liu y col., *Composites Science and Technology*, 67, 262 (2007).
- [14] W.P. Liu, S.V. Hoa y M. Pugh, *Comp. Sci. Technol.*, 65, 307 (2005).
- [15] R. Estevez, MGA. Tijssens y E Van der Giessen, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 48, 2585 (2000).



